PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-056958

(43) Date of publication of application: 27.02.2001

(51)Int.CI.

G11B 7/24 B41M 5/26 C01G 17/00

G11B 7/00

(21)Application number: 11-255368

(71)Applicant: MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing:

09.09.1999

(72)Inventor: MIZUNO HIRONOBU

ONO TAKASHI

HORIE MICHIKAZU

(30)Priority

Priority number: 10254877

Priority date: 09.09.1998

Priority country: JP

11055792

03.03.1999

JP

11163685

10.06.1999

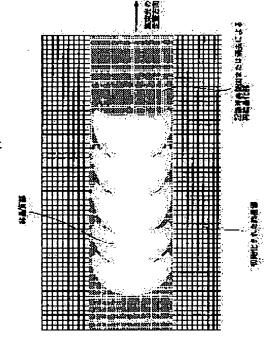
· JP

(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND OPTICAL RECORDING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a medium and a method that allows high speed overwriting, that has small mark edge jitters, that enables high density mark length modulation recording, and that excels greatly in the secular stability of a formed mark.

SOLUTION: The optical information recording medium is such that it is at least provided with a phase change type recording layer on a substrate, that the crystal part of this recording layer is made an unrecorded/erased state while the amorphous part a recorded state, and that information is recorded by a plurality of recording mark lengths having the shortest mark length of 0.5 µm or less. In this case, the optical information recording medium and the optical recording method suitable for it are such that erasure is performed through recrystallization which essentially proceeds by crystal growth from the boundary between the amorphous part or a fused part and the peripheral crystalline part.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3485040

[Date of registration]

24.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-56958 (P2001-56958A)

(43)公開日 平成13年2月27日(2001.2.27)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号		FΙ			Ť	-マコード(参考)
G11B	7/24	5 2 2		G11	B 7/24		5 2 2 A	2H111
		511					5 1 1	5 D 0 2 9
	•	5 3 4					534N	5 D O 9 O
		5 3 5					535G	
		538					538C	
			審査請求	有	請求項の数65	OL	(全 54 頁)	最終頁に続く
			<u> </u>					

(21)出願番号	特顏平11-255368
(22)出願日	平成11年9月9日(1999.9.9)
(31)優先権主張番号	特願平10-254877
(32)優先日	平成10年9月9日(1998.9.9)
(33)優先権主張国	日本(JP)
(31)優先権主張番号	特願平11-55792
(32)優先日	平成11年3月3日(1999.3.3)
(33)優先権主張国	日本(JP)
(31)優先権主張番号	特願平11-163685
(32)優先日	平成11年6月10日(1999.6.10)
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000005968			
	三菱化学株式会社			
	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号			
(72)発明者	水野 裕宜			
	神奈川県横浜市胄葉区鴨志田町1000番地			
	三菱化学株式会社横浜総合研究所内			
(72)発明者	大野 孝志			
	神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地			
	三菱化学株式会社横浜総合研究所内			
(74)代理人	100103997			
	弁理士 長谷川 曉司			

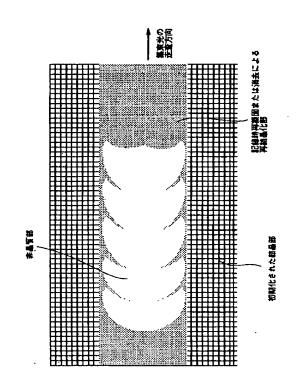
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学的情報記録用媒体及び光記録方法

(57)【要約】

【課題】 高速でオーバーライトすることができ、マークエッジのジッタが小さい、高密度のマーク長変調記録を行うことができ、形成されたマークの経時安定性が非常に良好である光学的情報記録用媒体及び光記録方法を提供する。

【解決手段】 基板上に少なくとも相変化型記録層を有し、該記録層の結晶部を未記録・消去状態とし非晶質部を記録状態とし、最短マーク長0.5 μ m以下の複数の記録マーク長により情報を記録するための光学的情報記録用媒体であって、消去が、非晶質部又は溶融部と、周辺結晶部との境界からの結晶成長によって実質的に進行する再結晶化により行われる光学的情報記録用媒体及びこれに適した光記録方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも相変化型記録層を有 し、

1

該記録層の結晶部を未記録・消去状態とし非晶質部を記 録状態とし、最短マーク長0.5μm以下の複数の記録 マーク長により情報を記録するための光学的情報記録用 媒体であって、

消去が、非晶質部又は溶融部と、周辺結晶部との境界か らの結晶成長によって実質的に進行する再結晶化により 行われることを特徴とする光学的情報記録用媒体。

【請求項2】 上記相変化型記録層は、Ge、Sb、T e を主成分とする薄膜からなる請求項1に記載の光学的 情報記録用媒体。

【請求項3】 上記相変化型記録層は、M, (Sb. T e_{1-x}) 1-y $(0.6 \le x \le 0.9, 0 < y \le 0.2,$ MはGa、Zn、Ge、Sn、In、Si、Cu、A u, Ag, Al, Pd, Pt, Pb, Cr, Co, O, S、Se、Ta、Nb、Vのうちの少なくとも1種)合 金を主成分とする薄膜からなる請求項1に記載の光学的 情報記録用媒体。

【請求項4】 基板上に、Ge、Sb、Teを主成分と する薄膜からなる相変化型記録層を有し、

該記録層の結晶部を未記録・消去状態とし非晶質部を記 録状態とし、最短マーク長 0. 5 μ m以下の複数の記録 マーク長により情報を記録するための光学的情報記録用 媒体であって、

該記録層は、一定線速度で、記録層を溶融させるに足る 記録パワーPwの記録光を連続的に照射すると概ね結晶 化され、

一定線速度で、記録層を溶融させるに足る記録パワーP wの記録光を照射したのち遮断すると非晶質マークが形 成されることを特徴とする光学的情報記録用媒体。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれかに記載の光学 的情報記録用媒体であって、

最短マーク長 0. 5 μ m以下の複数のマーク長により信 号を記録したとき、

記録直後に再生した信号の変調度をM。とし、

記録後、80℃80%RHの条件下で1000時間経過 ののち再生した信号の変調度をM」とすると、

【数1】M₁ /M₀ ≧ 0.9 である光学的情報記録用媒体。

【請求項6】 請求項1乃至4のいずれかに記載の光学 的情報記録用媒体であって、

最短マーク長0. 4μmの複数のマーク長により、EF Mプラス変調方式のランダム信号を記録したとき、

記録直後に再生した信号の変調度をM。とし、

記録後、80℃80%RHの条件下で1000時間経過 ののち再生した信号の変調度をMiとすると、

【数2】M₁ /M₀ ≥ 0.9 である光学的情報記録用媒体。

【請求項7】 基板上に、記録再生光の入射方向から順 に、第1保護層、相変化型記録層、第2保護層、反射 層、を設けてなり、

該記録層の結晶部を未記録・消去状態とし非晶質部を記 録状態とし、最短マーク長 0. 5 μ m以下の複数の記録 マーク長により情報を記録するための光学的情報記録用 媒体であって、

相変化型記録層は膜厚が5nm以上25nm以下で、G eSbTe三元状態図において、

(Sbar Teas)とGeを結ぶ直線A、 10

> (G·e o. os S b o. 68 T e o. 29) & (S b o. 95 G e o. 05) を結ぶ直線B、

(Sba, Gea,)と(Tea, Gea,)を結ぶ直 線C、及び(Sbos Teoz)とGeを結ぶ直線Dの 4本の直線で囲まれた領域(ただし、境界線上を含まな い)の組成を有するGeSbTe合金を主成分とする薄 膜からなり、

第2保護層は膜厚が5 nm以上30 nm以下であること を特徴とする光学的情報記録用媒体。

【請求項8】 記録層は、GeSbTe三元状態図にお 20 いて、

(Sbar Teas)とGeを結ぶ直線A、

(Geo.03 Sbo.68 Teo.29) & (Sbo.9 Geo.1) を結ぶ直線B′、

(Sbo, Geo,)と(Teo, Geo,)を結ぶ直 線C、及び (Sbas Teaz) とGeを結ぶ直線Dの 4本の直線で囲まれた領域(ただし、境界線上を含まな い)の組成を有するGeSbTe合金を主成分とする薄 膜からなる請求項7に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項9】 記録層は、Ge, (Sb, Tei,) La 合金を主成分とする薄膜(0.04≤x<0.1 0、0.72≦y<0.8) からなる請求項7に記載の 光学的情報記録用媒体。

【請求項10】 記録層は、Ge. (Sb, Tei,) - 合金を主成分とする薄膜 (0.045≦x≦0.0 75、0.74≦y<0.8)からなる請求項7に記載 の光学的情報記録用媒体。

【請求項11】 上記記録層が、さらに、O、N、及び Sから選ばれる少なくとも1つの元素を含有し、

40 これら元素の総含有量が 0.1 原子%以上 5 原子%以下 である請求項7乃至10のいずれかに記載の光学的情報 記録用媒体。

【請求項12】 上記記録層が、さらに、V、Nb、T a、Cr、Co、Pt、及びZrから選ばれる少なくと も1つの元素を含有し、

これら元素の総含有量が8原子%以下であり、かつこれ ら元素とGeとの総含有量が15原子%以下である請求 項7乃至10のいずれかに記載の光学的情報記録用媒

50 【請求項13】 上記記録層が、さらに、AI、In、

及びGaから選ばれる少なくとも1つの元素を含有し、 これら元素の総含有量が8原子%以下であり、かつこれ ら元素とGeとの総含有量が15原子%以下である請求 項7乃至10のいずれかに記載の光学的情報記録用媒

【請求項14】 記録層は、膜厚が10mm以上20m m以下である請求項7乃至13のいずれかに記載の光学 的情報記録用媒体。

【請求項15】 第2保護層は、膜厚が10mm以上2 光学的情報記錄用媒体。

【請求項16】 基板を通して記録再生光を入射し情報 の記録又は再生を行うための媒体であって、第1保護層 は膜厚が50nm以上である請求項7乃至15のいずれ かに記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項17】 反射層は、膜厚が40nm以上300 nm以下で、体積抵抗率が20nΩ・m以上150nΩ ・m以下である請求項7乃至16のいずれかに記載の光 学的情報記録用媒体。

【請求項18】 反射層は、膜厚が150nm以上30 Onm以下で、Ta, Ti, Co, Cr, Si, Sc, Hf, Pd, Pt, Mg, Zr, Mo及びMnのうちの 少なくとも一種を0.2原子%以上2原子%以下含むA 1合金からなる請求項17に記載の光学的情報記録用媒

【請求項19】 反射層は、膜厚が40 nm以上150 nm以下で、Ti, V, Ta, Nb, W, Co, Cr, Si, Ge, Sn, Sc, Hf, Pd, Rh, Au, P t, Mg, Zr, Mo及びMnのうちの少なくとも一種 を0.2原子%以上5原子%以下含むAg合金からなる 請求項17に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項20】 反射層は、複数の金属膜からなる多層 反射層であり、該多層反射層全体の膜厚の50%以上が 体積抵抗率20nΩ·m以上150nΩ·m以下である 請求項17乃至19のいずれかに記載の光学的情報記録 用媒体。

【請求項21】 第2保護層と反射層の間に、膜厚5 n m以上100nm以下の界面層を設けた請求項17乃至 20のいずれかに記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項22】 第2保護層と反射層の間に、膜厚1n 40 m以上100nm以下の界面層を設けてなり、

該界面層が、Ta、Ti、Co、Cr、Si、Sc、H f、Pd、Pt、Mg、Zr、Mo及びMnのうちの少 なくとも1種を0. 2原子%以上2原子%以下含有する Al合金からなり、

反射層が、Ti、V、Ta、Nb、W、Co、Cr、S i, Ge, Sn, Sc, Hf, Pd, Rh, Au, P t、Mg、Zr、Mo及びMnのうちの少なくとも一種 を0. 2原子%以上5原子%以下含有するAg合金又は Agからなる請求項17に記載の光学的情報記録用媒

体。

【請求項23】 上記界面層と反射層の間に、上記A1 合金及び/又はAg合金の酸化物からなる層が存在し、 該酸化物層の厚みが1nm以上10nm以下である請求 項22に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項24】 情報を記録するトラックが、ピッチ 0. 8 μ m以下である請求項7乃至23のいずれかに記 載の光学的情報記録用媒体。

【請求項25】 溝内のみをトラックとして情報を記録 5 n m以下である請求項7乃至14のいずれかに記載の 10 するための媒体であって、基板上にピッチ0.8μm以 下の溝を有し、

> 再生光波長をん、その波長における基板の屈折率をnと するとき、溝深さが λ /(20n)~ λ /(10n)の 範囲にある請求項24に記載の光学的情報記録用媒体。

> 【請求項26】 波長が630~670mmの光を、開 口数NAが0.6~0.65の対物レンズを通し、基板 を介して記録層に集光させ、データの記録再生を行うた めの媒体であって、

上記溝は溝ピッチが 0.6~0.8μm、溝深さが 25 ~40nm、溝幅が0.25~0.5 µ mであり、かつ 該溝は、データの基準クロック周期Tの30~40倍の 周期の蛇行を有し、該蛇行の振幅(peak-to-p e a k 値) が 40~80 n m である請求項 25 に記載の 光学的情報記録用媒体。

【請求項27】 構内と構間の両方をトラックとして情 報を記録するための媒体であって、基板上に溝を有し、 再生光波長をλ、その波長における基板の屈折率をnと するとき、溝深さが $\lambda/(7n) \sim \lambda/(5n)$ 、又は $\lambda / (3.5n) \sim \lambda / (2.5n)$ であり、

溝幅GWと溝間幅LWがともに0. 2 μ m以上0. 4 μ m以下であり、かつ、GW/LW比が 0. 8以上 1. 2 以下である請求項24に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項28】 請求項1、4、7のいずれかに記載の 光学的情報記録用媒体であって、

記録マーク間には、非晶質を結晶化しうる消去パワーP e の記録光を照射し、

一つの記録マークの時間的な長さをnTとしたとき(T は基準クロック周期、nは2以上の整数)、 記録マークの時間的長さnTを、

【数3】 η : T、 α : T、 β : T、 α 2 T、 β 2 T、•

 α_i T, β_i T, \cdots , α_n T, β_n T, η_2 T (ただし、mはパルス分割数でm=n-k、kは0≤k ≤ 2 なる整数とする。また、 Σ_i ($\alpha_i + \beta_i$) + η_i $+\eta_2 = n$ とし、 η_1 は $\eta_1 \ge 0$ なる実数、 η_2 は η_2 ≥ 0 なる実数、 $0 \leq \eta_1 + \eta_2 \leq 2$. 0とする。 α i ($1 \le i \le m$) は $\alpha_i > 0$ なる実数とし、 β_i ($1 \le i \le m$) $i \leq m$) は $\beta_i > 0$ なる実数とし、 $\sum \alpha_i < 0$. 5 n と $β_* = 0 \sim 1.5$ ευ, $α_i = 0.1 \sim 0.8$ (2 ≤ i

 \leq m)とする。なお、 $3 \leq$ i \leq mなる i において α : + β :- = 0 . 5 \sim 1 . 5 の範囲にあり、かつ、 i によらず一定とする。)の順に分割し、

 α : T ($1 \le i \le m$) の時間内においては記録層を溶融させるにたる $Pw \ge Pe$ なる記録パワーPwの記録光を照射し、 β : T ($1 \le i \le m$) の時間内においては、 $0 < Pb \le 0$. 2 Pe (ただし、 β : T においては、 $0 < Pb \le Pe$ となりうる) なるバイアスパワーPb の記録光を照射することにより記録を行うための光学的情報記録用媒体。

【請求項29】 請求項28に記載の光学的情報記録用 媒体であって、

波長が350~680nmの光を、開口数NAが0.5 5~0.9の対物レンズを通して記録層に集光させ、データの記録再生を行うにあたり、

- $\alpha_1 = 0.3 \sim 1.5$
- $\alpha_1 \geq \alpha_i = 0$. $2 \sim 0$. 8 $(2 \leq i \leq m)$,
- $\alpha_i + \beta_{i-1} = 1.0 \ (3 \le i \le m)$
- $0 \le P b \le 1$. 5 (mW),

0. 3 ≤ P e / P w ≤ 0. 6 として記録を行うための光 学的情報記録用媒体。

【請求項30】 請求項28又は29に記載の光学的情報記録用媒体であって、

波長が $600\sim680$ nmの光を、開口数NAが0.55 ~0.65 の対物レンズを通し、基板を介して記録層に集光させ、最短マーク長を $0.35\sim0.45$ μmの範囲として、データの記録再生を行うにあたり、

nは1~14の整数とし、

m=n-1 \geq \downarrow \downarrow

P b は線速によらず一定とし、

 $Pe/Pwt0.4\sim0.6$ の範囲で線速度に応じて変化しうるものとし、(i) 記録線速度 $3\sim4\,\text{m/s}$ の範囲においては、基準クロック周期TeToとし、

- $\alpha_1 = 0.3 \sim 0.8$
- $\alpha_1 \ge \alpha_i = 0$. 2~0. 4であって i によらず一定 $(2 \le i \le m)$ 、
- $\alpha_2 + \beta_1 \geq 1.0$
- $\alpha_i + \beta_{i-1} = 1.$ 0 $(3 \le i \le m)$
- $\beta_{\bullet} = 0.3 \sim 1.5$ とし、
- α_i T ($1 \le i \le m$) の時間内においては記録パワーP w_i の記録光を照射し、(i i) 記録線速度 $6 \sim 8$ m/s の範囲においては、基準クロック周期TをTo/2と 1.
- $\alpha'_{1} = 0.3 \sim 0.8$
- α' 」 $\geq \alpha'$ 。= 0. $3 \sim 0$. 5 であって i によらず一定 $(2 \leq i \leq m)$ 、
- $\alpha'_{i} + \beta'_{i-1} = 1.0 \quad (3 \le i \le m)$,
- β '. = 0 ~ 1. 0 \(\mathcal{L} \),
- α_i T (1 $\leq i \leq m$) の時間内においては記録パワーP 50

w2の記録光を照射するとしたとき、

 α' $_i$ $> \alpha_i$ $(2 \le i \le m)$ 、かつ、0 $.8 \le Pw_i$ / $Pw_2 \le 1$.2 として記録を行うための光学的情報記録用媒体。

【請求項31】 請求項28に記載の光学的情報記録用 媒体であって、所定の記録領域を有し、

記録領域最内周での線速度が2~4m/sとなり記録領域最外周での線速度が6~10m/sとなるように該媒体を角速度一定で回転させ、

10 該記録領域は半径によって区切られた複数ゾーンからなり、各ゾーン内の平均線速度に応じて記録密度がほぼ一定となるように基準クロック周期Tを変化させて記録を行うにあたり、

ゾーンによらずmを一定とし、

外周ゾーンから内周ゾーンに向かって、Pb/Pe及び /又は α : (iは $1 \le i \le m$ の少なくとも一つ) を単調 に減少させることにより記録を行うための光学的情報記録用媒体。

【請求項32】 請求項31に記載の光学的情報記録用 20 媒体であって、

上記記録領域は半径によってp個のゾーンに分割され、 最内周側を第1ゾーン、最外周側を第pゾーンとし、第 qゾーン(ただし、qは $1 \le q \le p$ の整数)における角 速度を ω 。、平均線速度を< v。> ω 、最大線速度を < v。> ω 、最小線速度を< v。> ω 、基準クロッ ク周期をT。、最短マークの時間的長さをv0 におけると、

 $\langle v_p \rangle_{ave}$ $/\langle v_i \rangle_{ave}$ は1. $2\sim3$ の範囲であって、 $\langle v_a \rangle_{max}$ $/\langle v_a \rangle_{min}$ は1. 5以下であり、(i)同一ゾーン内では、 ω_a 、T_a、 α_i 、 β_i 、Pe、Pb、及びPwは一定であり、最短マークの物理的長さ n_{min} T_a $\langle v_a \rangle_{ave}$ は0. 5μ m以下であり、T_a $\langle v_a \rangle_{ave}$ は1 \leq q \leq p なる全ての q に対してほぼ一定であり、かつ、

- $\alpha_1 = 0. \quad 3 \sim 1. \quad 5,$
- $\alpha_1 \geq \alpha_i = 0$. $2 \sim 0$. 8 $(2 \leq i \leq m)$
- $\alpha_i + \beta_{i-1} = 1.0 \ (3 \le i \le m)$
- $0 \le P b \le 1.5$ (mW)
- 40 0. $4 \le Pe/Pw \le 0$. 6 であり、(i i) 各ゾーン ごとにPb、Pw、Pe/Pw、 α_i ($1 \le i \le m$)、 β_i 、 β_i は可変であり、外周ゾーンから内周ゾーンに 向かって、少なくとも α_i (i は $2 \le i \le m$ の少なくとも一つ) を単調に減少させることにより記録を行うため の光学的情報記録用媒体。

【請求項33】 該記録領域におけるPwの最大値をPwww、最小値をPwwin とするとき、Pwww /Pwwin ≦1.2とする、請求項32に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項34】 請求項31乃至33のいずれかに記載

の光学的情報記録用媒体であって、

波長が600~680nmの光を、開口数NAが0.5 5~0.65の対物レンズを通し、基板を介して記録層 に集光させ、データの記録再生を行うにあたり、

上記記録領域の最内周が半径20~25mmの範囲にあ り、最外周が半径55~60mmの範囲にあり、最内周 側ゾーンの平均線速度が3~4m/sであり、

第qゾーン(ただし、qは1≤q≤pの整数)における 角速度をω、、平均線速度を< v、 >ave 、最大線速度 を < v 。 > mx 、 最小線速度を < v 。 > m 、 基準クロ 10 は基準クロック周期、 n は 2 以上の整数)、 ック周期をT。、最短マークの時間的長さをnoin T。 とすると、

nは1~14の整数であり、

m=n-1 であり、

ω、、Pb及びPe/Pwはゾーンによらず一定であ

 $T_{\bullet} < v_{\bullet} >_{me}$ は $1 \le q \le p$ なる全てのqに対してほ ぼ一定であり、かつ、

 $_{\rm max}$ + < $_{\rm v_{\,q}}$ > $_{\rm min}$) < 10% を満たし、

(i) 第1ゾーンにおいては、

 $\alpha'_1 = 0.3 \sim 0.8$

 $\alpha'_{i} \ge \alpha'_{i} = 0.2 \sim 0.4$ であってiによらず一定 $(2 \le i \le m)$

 $\alpha'_2 + \beta'_1 \geq 1.0$

(i i) 第pゾーンにおいては、

 $\alpha^{P}_{1} = 0.3 \sim 0.8$

 $\alpha'_{i} \geq \alpha'_{i} = 0.3 \sim 0.5$ cboot in the set of $\alpha'_{i} \geq \alpha'_{i} = 0.3 \sim 0.5$ 定 (2 ≤ i ≤ m)、

(i i i) 他のゾーンにおいては、 α' $i \leq \alpha$ $i \leq \alpha$ "」(2≦ i ≦m)とし、α゜ιはα゚ıとα゚ ı との間 の値とすることにより記録を行うための光学的情報記録

【請求項35】 $\alpha'_1 \geq \alpha'_1 \geq \alpha'_1$ (ただし、 α'_1 $> \alpha^{\circ}$ 」) とすることにより記録を行うための請求項3 4に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項36】 Pb、Pe/Pw、βι、β. はゾー 40 ンによらず一定であり、α. 及びα. (2≦i≦m)を ゾーンにより変化させることにより記録を行うための請 求項34又は35に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項37】 少なくともPe/Pw、Pb、Pw、 β 。、 (α^1, α^2) 、 (α^1, α^2) の数値 が、あらかじめ基板上に、プリピット列或いは溝変形に より記載されている請求項34乃至36のいずれかに記 載の光学的情報記録用媒体。

【請求項38】 プリピット列もしくは溝変形により、 アドレス情報をあらかじめ基板上に記録した光学的情報 50

記録用媒体であって、該アドレス情報とともに、該アド レスにおいて適当な α , 及び α ; (2 \leq i \leq m) に関す る情報を含む請求項34乃至37のいずれかに記載の光 学的情報記録用媒体。

【請求項39】 請求項1、4、7のいずれかに記載の 光学的情報記録用媒体であって、

記録マーク間には、非晶質を結晶化しうる消去パワーP e の記録光を照射し、

一つの記録マークの時間的な長さをnTとしたとき(T

記録マークの時間的長さnTを、

【数5】 η_1 T、 α_1 T、 β_1 T、 α_2 T、 β_2 T、·

 α_i T, β_i T, \cdots , α_n T, β_n T, η_2 T (ただし、mはパルス分割数でm=n-k、kは0≤k ≤2なる整数とする。また、 Σ : $(\alpha_i + \beta_i) + \eta_i$ $+\eta_2 = n$ とし、 η_1 は $\eta_1 \ge 0$ なる実数、 η_2 は η_2 ≥ 0 なる実数、 $0 \leq \eta_1 + \eta_2 \leq 2$. 0とする。 α i (1 \leq i \leq m) は α_i > 0 なる実数とし、 β_i (1 \leq $i \le m$) は $\beta_i > 0$ なる実数とする。 $\alpha_i = 0$. 1~ 1. 5, $\beta_1 = 0$. $3 \sim 1$. 0, $\beta_2 = 0 \sim 1$. 5 \geq し、 $2 \le i \le m$ なる i においてα i は 0.1~0.8の 範囲にあり、かつ、iによらず一定とする。なお、3≦ $i \leq m \alpha \delta i$ $i \in m \alpha \delta i$ $i \in$ 範囲にあり、かつ、iによらず一定とする。)の順に分 割し、

 α : T ($1 \le i \le m$) の時間内においては記録層を溶融 させるにたるPw≥Peなる記録パワーPwの記録光を 照射し、 β_i T ($1 \le i \le m$) の時間内においては、0<Pb≤0. 2Pe (ただし、β. Tにおいては、0< Pb≦Peとなりうる) なるバイアスパワーPbの記録 光を照射し、

線速度によらずm、α: +β:-: (3≦i≦m)、α: T、及び α , T (2 \leq i \leq m) を一定とし、線速度が小 さいほどβ。が単調に増加するように変化させることで 記録を行うための光学的情報記録用媒体。

【請求項40】 各記録線速度での最大記録パワーをP www、最小記録パワーをPwwin とするとき、

 $P w_{\text{max}} / P w_{\text{min}} \leq 1.2$

 $Pe/Pw=0.4\sim0.6$

 $0 \le P b \le 1.5 \text{ (mW)}$

とすることにより記録を行うための請求項39に記載の 光学的情報記録用媒体。

【請求項41】 記録線速度が5m/s以下において、 $\Sigma \alpha$ i < 0. 5 n とすることにより記録を行うための請 求項40に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項42】 最大記録線速度における B. を β "。、最小記録線速度における β 。を β し、としたと

他の記録線速度における β 。は、 β 。と β 。の間の

値とし、

記録線速度によらず Pb、Pe/Pwを一定とすることにより記録を行うための請求項40又は41に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項43】 記録線速度によらずβ。を一定とすることにより記録を行うための請求項39又は40に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項44】 少なくともPe/Pw比、Pb、Pw、 α 、T、 α 、T ($2 \le i \le m$)、(β 、 β 。) の数値が、あらかじめ基板上に、プリピット列 10或いは溝変形により記録されている請求項42に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項45】 請求項1、4、7のいずれかに記載の 光学的情報記録用媒体であって、

所定の記録領域を有し、該記録領域が半径方向に均等な幅を有するp個のゾーンに分割され、半径位置によらず角速度一定で回転させて情報を複数のマーク長により記録するための光学的情報記録用媒体であって、

基板上に、所定の構蛇行信号を有する溝が形成され、該 溝蛇行信号の基準周期は各ゾーン毎に変化し、第 q ゾーン(ただし、q は $1 \le q \le p$ の整数)における平均線速度を< v 、> *** 、最大線速度を<math>< v 、> *** 、最小線速度を<math>< v 、> *** 、 最小線速度を<math>< v 、> *** 、 電蛇行信号の基準周期をTw 、とすると、

< v。 > ave Tw。は一定であり、

を満たす光学的情報記録用媒体。

【請求項46】 上記構の一周を1ゾーンとし、該構は ゾーンによらず周期が一定の蛇行を有し、

溝ピッチをTP、蛇行周期をTw。 とすると、近似的に 【数7】 2 π・TP= a ・Tw。 ・ v。

(ただし、aは自然数)なる関係を満たす請求項45に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項47】 請求項1、4、7のいずれかに記載の 光学的情報記録用媒体であって、

所定の記録領域を有し、該記録領域が半径方向に均等な幅を有するp個のゾーンに分割され(ただし、pは200以上の整数)、半径位置によらず角速度一定で回転させて情報を複数のマーク長により記録するための光学的40情報記録用媒体であって、

基板上に、所定の構蛇行信号を有する溝が形成され、該 溝蛇行信号の基準周期は各ゾーン毎に変化し、第qゾーン(ただし、qは $1 \le q \le p$ の整数)における平均線速 度を<v。>»。、溝蛇行信号の基準周期をTw。とす ると、<v。>»。 Tw。は一定である光学的情報記録 用媒体。

【請求項48】 上記記録領域の最内周が半径20~25mmの範囲にあり、最外周が半径55~60mmの範囲にある請求項47に記載の光学的情報記録用媒体。

【請求項49】 請求項1、4、7のいずれかに記載の 光学的情報記録用媒体に情報を記録するにあたり、

記録マーク間には、非晶質を結晶化しうる消去パワーPeの記録光を照射し、

一つの記録マークの時間的な長さを n T としたとき (T は基準クロック周期、n は 2 以上の整数)、 記録マークの時間的長さ n T を、

【数8】 η_1 T、 α_1 T、 β_1 T、 α_2 T、 β_2 T、···、

 α_i T、 β_i T、···、 α_s T、 β_s T、 η_2 T (ただし、mはパルス分割数でm=n-k、kは $0 \le k$ ≤ 2 なる整数とする。また、 Σ_i ($\alpha_i + \beta_i$) + η_1 + $\eta_2 = n$ とし、 η_1 は $\eta_1 \ge 0$ なる実数、 η_2 は η_2 ≥ 0 なる実数、 $0 \le \eta_1 + \eta_2 \le 2$. 0 とする。 α_i ($1 \le i \le m$) は $\alpha_i > 0$ なる実数とし、 β_i ($1 \le i \le m$) は $\beta_i > 0$ なる実数とし、 β_i ($1 \le i \le m$) は $\beta_i > 0$ なる実数とし、 $\Sigma \alpha_i < 0$. S = 0

 α ; T ($1 \le i \le m$) の時間内においては記録層を溶融させるにたる $Pw \ge Pe$ なる記録パワーPwの記録光を照射し、 β ; T ($1 \le i \le m$) の時間内においては、 $0 < Pb \le 0$. 2 Pe (ただし、 β 。 Tにおいては、 $0 < Pb \le Pe$ となりうる)なるバイアスパワーPb の記録光を照射することを特徴とする光学的情報記録用媒体の光記録方法。

【請求項50】 波長が350~680nmの光を、開口数NAが0.55~0.9の対物レンズを通して記録層に集光させ、データの記録再生を行う光記録方法であって、

m=n-1 b l < ld m=n-2

 $\alpha_1 = 0.3 \sim 1.5$

 $\alpha_1 \geq \alpha_i = 0. \quad 2 \sim 0. \quad 8 \quad (2 \leq i \leq m)$

 $\alpha_i + \beta_{i-1} = 1.0 \ (3 \le i \le m)$,

 $0 \le P b \le 1$. 5 (mW)

 $0. 3 \leq P e / P w \leq 0. 6$

である請求項49に記載の光記録方法。

【請求項51】 波長が600~680nmの光を、開口数NAが0.55~0.65の対物レンズを通し、基板を介して記録層に集光させ、最短マーク長を0.35~0.45μmの範囲として、データの記録再生を行う光記録方法であって、

nは1~14の整数とし、

 $m=n-1 \ge L$

Pbは線速によらず一定とし、

Pe/Pwは0.4~0.6の範囲で線速度に応じて変化しうるものとし、(i)記録線速度3~4m/sの範50 囲においては、基準クロック周期TをToとし、

 $\alpha_1 = 0.3 \sim 0.8$

 $\alpha_1 \ge \alpha_i = 0$. 2~0. 4であってiによらず一定 $(2 \le i \le m)$ 、

 $\alpha_2 + \beta_1 \geq 1.0$

 $\alpha_i + \beta_{i-1} = 1.0 \quad (3 \leq i \leq m)$

 $\beta = 0.3 \sim 1.5$ とし、

 α_i T ($1 \le i \le m$) の時間内においては記録パワーP w_i の記録光を照射し、(i i) 記録線速度 $6 \sim 8$ m/s の範囲においては、基準クロック周期TをTo/2 とし、

 $\alpha'_1 = 0.3 \sim 0.8$

 α' , $\geq \alpha'$, = 0. $3 \sim 0$. 5 であって i によらず一定 $(2 \leq i \leq m)$ 、

 $\alpha'_i + \beta'_{i-1} = 1.0 \quad (3 \le i \le m)$,

 $\beta' \cdot = 0 \sim 1.0$ 2 U.

 α ; T ($1 \le i \le m$) の時間内においては記録パワーP w_2 の記録光を照射するとしたとき、

 α' ; $> \alpha$; $(2 \le i \le m)$ 、かつ、 $0.8 \le Pw$! / Pw2 ≤ 1.2 である請求項49又は50に記載の光記録方法。

【請求項52】 所定の記録領域を有する光学的情報記録用媒体を角速度一定で回転させて情報を複数のマーク長により記録する方法であって、

記録領域最内周での線速度が2~4 m/s となり記録領域最外周での線速度が6~10 m/s となるように該媒体を回転させ、

該記録領域は半径によって区切られた複数ゾーンからなり、各ゾーン内の平均線速度に応じて記録密度がほぼ一定となるように基準クロック周期Tを変化させる記録方法であって、

ゾーンによらずmを一定とし、

外周ゾーンから内周ゾーンに向かって、Pb/Pe及び/又は α ; (iは $1 \le i \le m$ の少なくとも一つ)を単調に減少させる請求項49に記載の光記録方法。

【請求項53】 上記記録領域は半径によってp個のゾーンに分割され、最内周側を第1ゾーン、最外周側を第pゾーンとし、第qゾーン(ただし、qは $1 \le q \le p$ の整数)における角速度を ω 。、平均線速度を< v。>ων 、最大線速度を< v。>οιι 、基準クロック周期をT。、最短マークの時間的長さをnοιι T。とすると、

< v_p $>_{uve}$ /< v_1 $>_{uve}$ は 1 . $2\sim3$ の範囲であって、< v_q $>_{uu}$ /< v_q $>_{uin}$ は 1 . 5 以下であり、(i) 同一ゾーン内では、 ω_q 、 T_q 、 α_i 、 β_i 、P e、P b、及びP wは一定であり、最短マークの物理的長さ n_{uin} T_q < v_q $>_{uve}$ は 0 . 5 μ m以下であり、 T_q < v_q $>_{uve}$ は $1 \leq q \leq p$ なる全ての q に対してほ

ぼ一定であり、かつ、m=n-1もしくはm=n-2、

 $\alpha_1 = 0.3 \sim 1.5$

 $\alpha_{i} \geq \alpha_{i} = 0$. $2 \sim 0$. 8 (2 $\leq i \leq m$) ,

 $\alpha_i + \beta_{i-1} = 1.0 \quad (3 \le i \le m)$,

 $0 \le P b \le 1$. 5 (mW),

0. $4 \le P e / P w \le 0$. 6

であり、(i i)各ゾーンごとにPb、Pw、Pe $\angle P$ w、 α_i (1 \leq i \leq m) 、 β_i 、 β_i は可変であり、外間ゾーンから内間ゾーンに向かって、少なくとも α

i (iは $2 \le i \le m$ の少なくとも一つ) を単調に減少させる請求項52に記載の光記録方法。

【請求項54】 該記録領域におけるPwの最大値をPwax 、最小値をPwain とするとき、Pwax /Pwain ≤1.2である請求項53に記載の光記録方法。

【請求項55】 波長が600~680nmの光を、開口数NAが0.55~0.65の対物レンズを通し、基板を介して記録層に集光させ、データの記録再生を行う光記録方法であって、

上記記録領域の最内周が半径20~25mmの範囲にあり、最外周が半径55~60mmの範囲にあり、最内周側ゾーンの平均線速度が3~4m/sであり、

20 第qゾーン (ただし、qは1≤q≤pの整数) における 角速度をω、、平均線速度を<v、>ω、、最大線速度 を<v、>ω、、最小線速度を<v、>ω、、基準クロ ック周期をT。、最短マークの時間的長さをnω、T、 とすると、

nは1~14の整数であり、

m=n-1 であり、

ω。、Pb及びPe/Pwはゾーンによらず一定であ り、

 T_{\bullet} < v_{\bullet} > we は $1 \le q \le p$ なる全ての q に対してほ 30 ぼ一定であり、かつ、

【数9】 ($< v_{q} >_{max} - < v_{q} >_{min}$) / ($< v_{q} >_{max} + < v_{q} >_{min}$) < 10%を満たし、

(i) 第1ゾーンにおいては、

 $\alpha'_1 = 0.3 \sim 0.8$

 $\alpha'_{i} \ge \alpha'_{i} = 0$. 2~0. 4であって i によらず一定 $(2 \le i \le m)$ 、

 $\alpha^{1}_{2}+\beta^{1}_{1}\geq 1. \quad 0,$

(ii) 第pゾーンにおいては、

 $\alpha^{p}_{1} = 0.3 \sim 0.8$

 α'' , $\geq \alpha''$, = 0. $3 \sim 0$. 5 であって i によらず一定 $(2 \leq i \leq m)$ 、

 α^{r} ; $+\beta^{r}$; =1 . 0 $(2 \le i \le m)$ とし、(i i i i) 他のゾーンにおいては、 α^{l} ; $\le \alpha^{r}$; $\le \alpha$

 $^{\circ}$: $(2 \le i \le m)$ とし、 α° : α° : α° : との間の値とする請求項 52 乃至 54 のいずれかに記載の光記録方法。

【請求項56】 $\alpha'_1 \ge \alpha''_1 \ge \alpha''_1$ (ただし、 $\alpha'_1 > \alpha''_1$) である請求項55に記載の光記録方法。

50 【請求項57】 Pb、Pe/Pw、βι、β. はゾー

ンによらず一定であり、 α」、 α;(2≦ i ≦m)のみ をゾーンにより変化させる請求項55又は56に記載の 光記録方法。

13

【請求項58】 請求項1、4、7のいずれかに記載の 光学的情報記録用媒体に情報を記録するにあたり、記録 マーク間には、非晶質を結晶化しうる消去パワーPeの 記録光を照射し、一つの記録マークの時間的な長さを n Tとしたとき(Tは基準クロック周期、nは2以上の整 数)、記録マークの時間的長さ n Tを、

【数10】 η_1 T、 α_1 T、 β_1 T、 α_2 T、 β_2 T、···、

 α : T ($1 \le i \le m$) の時間内においては記録層を溶融させるにたる $Pw \ge Pe$ なる記録パワーPwの記録光を照射し、 β : T ($1 \le i \le m$) の時間内においては、 $0 < Pb \le 0$. 2Pe (ただし、 β : T においては、 $0 < Pb \le Pe$ となりうる) なるバイアスパワーPb の記録光を照射し、

線速度によらずm、 α_i + β_{i-1} (3 \leq $i \leq$ m)、 α_i T、及び α_i T (2 \leq $i \leq$ m)を一定とし、線速度が小さいほど β_{\bullet} が単調に増加するように変化させることを特徴とする光記録方法。

【請求項59】 各記録線速度での最大記録パワーをPw_{■xx} 、最小記録パワーをPw_{■in} とするとき、

 $P w_{\text{max}} / P w_{\text{min}} \leq 1.2$

 $Pe/Pw=0.4\sim0.6$

 $0 \le P b \le 1$. 5 (mW)

である請求項58に記載の光記録方法。

【請求項60】 記録線速度が5m/s以下において、 $\Sigma\alpha_i < 0.5n$ である請求項59に記載の光記録方法。

【請求項61】 最大記録線速度における β 。を β 。、最小記録線速度における β 。を β 。 としたとき、

他の記録線速度における β 。は、 β 。と β 。の間の値とし、

記録線速度によらずPb、Pe/Pw比が一定である請求項59に記載の光記録方法。

【請求項62】 記録線速度によらずβ. が一定である 請求項58乃至60のいずれかに記載の光記録方法。

【請求項63】 所定の記録領域を有する光学的情報記録用媒体を回転させて情報を複数のマーク長により記録する方法であって、

記録領域を半径方向に複数のゾーンに分割し、各ゾーン内においては、線速度一定で記録を行うものとし、最内周ゾーンにおける記録線速度 v_{in} と最外周ゾーンにおける記録線速度 v_{ou} の比 v_{out} / v_{in} が1.2~2 であり、 β 。を各ゾーンの線速度に応じて変化させる請求項58乃至62のいずれかに記載の光記録方法。

【請求項64】 所定の記録領域を有する光学的情報記録用媒体を回転させて情報を複数のマーク長により記録する方法であって、

記録領域を半径方向に複数のゾーンに分割し、各ゾーン内においては、線速度一定で記録を行うものとし、最内周ゾーンにおける記録線速度 v_{in} と最外周ゾーンにおける記録線速度 v_{in} の比 v_{out} v_{in} が 1 . $2\sim 2$ であり、

0 α: =0.3~0.6 (2≦i≦m)及びβ.=0~ 1.5とし、

線速度によらずm、 $\alpha_i + \beta_{i-1}$ ($3 \le i \le m$)、 α_i T、Pe/Pw、及びPbを一定とし、線速度に応じて α_i 及び/又は β_i を変化させる請求項49に記載の光記録方法。

【請求項65】 請求項45乃至48のいずれかに記載の光学的情報記録用媒体に対して情報の記録を行うにあたり、基準クロック周期T。は、各ゾーンの構蛇行の基準周期Tw、の倍数もしくは約数として発生せしめることを特徴とする光記録方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

30

【発明の属する技術分野】本発明は、書換え可能なDV Dなど、相変化型記録層を有する高密度記録用の光記録 媒体及び光記録方法に関わり、特に、1 ビームオーバー ライト時における線速度依存性および記録パワー依存性 と、記録マークの経時安定性の改善された光記録媒体及 び光記録方法に関する。

[0002]

40 【従来の技術】一般にコンパクトディスク(CD)やD VDは、凹ピットの底部及び鏡面部からの反射光の干渉により生じる反射率変化を利用して2値信号の記録及びトラッキング信号の検出が行われている。近年、CDと 互換性のある媒体として、相変化型の書換え可能なコンパクトディスク(CD-RW、CD-Rewritab le)が広く使用されつつある。また、DVDについても、相変化型の書換え可能なDVDが各種提案されている。

【0003】これら相変化型の書換え可能なCD及びD 50 VDは、非晶質と結晶状態の屈折率差によって生じる反

30

射率差および位相差変化を利用して記録情報信号の検出を行う。通常の相変化媒体は、基板上に下部保護層、相変化型記録層、上部保護層、反射層を設けた構造を有し、これら層の多重干渉を利用して反射率差および位相差を制御してDやDVDと互換性を持たせることができる。CD-RWにおいては、反射率を15~25%に落とした範囲内ではCDと記録信号及び溝信号の互換性が確保でき、反射率の低いことをカバーする増幅系を付加したCDドライブでは再生が可能である。

【0004】なお、相変化型記録媒体は消去と再記録過程を1つの集束光ビームの強度変調のみによって行うことができるため、CD-RWや書換え可能DVD等の相変化型記録媒体において記録とは、記録と消去を同時に行うオーバーライト記録を含む。相変化を利用した情報の記録には、結晶、非晶質、又はそれらの混合状態を用いることができ、複数の結晶相を用いることもできるが、現在実用化されている書換可能相変化型記録媒体は、未記録・消去状態を結晶状態とし、非晶質のマークを形成して記録するのが一般的である。記録層の材料としてはいずれもカルコゲン元素、即ちS、Se、Teを含むカルコゲナイド系合金を用いることが多い。

【0005】例えば、GeTe-Sb: Te, 疑似二元合金を主成分とするGeSbTe系、InTe-Sb: Te, 疑似二元合金を主成分とするInSbTe系、Sb., Te。 を共晶系を主成分とするAgInSbTe系合金、GeSnTe系などである。このうち、GeTe-Sb: Te, 疑似二元合金に過剰のSbを添加した系、特に、Ge, Sb: Te, もしくはGe: Sb: Te, などの金属間化合物近傍組成が主に実用化されている。

【0006】これら組成は、金属間化合物特有の、相分離を伴わない結晶化を特徴とし結晶成長速度が速いため、初期化が容易で、消去時の再結晶化速度が速い。このため従来より、実用的なオーバーライト特性を示す記録層としては、疑似二元合金系や金属間化合物近傍組成が注目されていた(文献Jpn. J. Appl. Phys., vol. 69(1991), p2849、あるいはSPIE, Vol. 2514(1995), pp294-301等)。

【0007】しかし一方、これら組成においては、準安定な正方晶系の結晶粒が成長する。この結晶粒は粒界が明確であり、かつ大きさが不揃いで、その方位により光学異方性が顕著なため、光学的なホワイトノイズを生起しやすいという問題がある。そして、このような粒径及び光学特性の異なる結晶粒は、非晶質マークの周囲に成長しやすいために、マークのジッタが増加しやすく、或いは、周囲の結晶とは光学特性が異なるため、消え残りとして検出されやすかった。このため、高線速での記録や、高密度のマーク長変調記録においては、良好な再生特性が得られないという問題があった。具体的には、書換え型DVDの規格では最短マーク長が06μmであ

16 るが、より最短マーク長を縮めていくと、急激にジッタ

【0008】ところで、ジッタの改善策として、いわゆる吸収率補正がある。従来の4層構成では、通常、記録層の吸収する光エネルギーは、反射率の高い結晶状態で吸収する光エネルギーAcが、反射率の低い非晶質状態で吸収する光エネルギーAaより小さい(Ac < A

が増加することが判明した。

a)。このためオーバーライト時に、元の状態が結晶状態であったか非晶質状態であったかにより、新しい記録マークの形状等が変わってしまいジッタが増加するという問題がある。これを、結晶状態と非晶質状態の光エネルギーの吸収効率をほぼ同じようにし、元の状態によらずマーク形状を安定させ、これによりジッタを低減するのである。さらには、結晶は溶融時に潜熱の分だけ余分に熱が必要なため、結晶状態のほうがより光エネルギーを吸収するようにするのが好ましい(Ac>Aa)。

【0009】この関係を達成するには、光吸収性の層を少なくとも1層追加して5層以上の構成とし、非晶質状態における光吸収の一部をこの吸収層で奪う方法がある。例えば、AuやSiなどの吸収層を下部保護層と基板の間や上部保護層上に挿入する(Jpn. J. Appl. Phys., vol. 37 (1998), pp3339-3342、Jpn. L. Appl. Phys., Vol. 37 (1998), pp2516-2520)。

【0010】しかしながら、このような層構成は、吸収層の耐熱性や密着性に問題があり、繰返しオーバーライトすると微視的変形や剥離などの劣化が顕著である。また、剥離等を生じやすいために経時安定性もそこねてしまう。すなわち、従来の4層構成を維持しながら高密度化を達成することは、GeTe-Sb. Te. 疑似二元合金記録層では困難であった。しかも、GeTe-Sb. Te. 疑似二元合金記録層では、複屈折率が短波長ほど実部が小さく虚部が大きくなるという波長依存性があるため、特に、短波長レーザー光を光源として用いた場合には、Ac>Aaなる条件を達成しにくい。

【0011】そこで近年、記録層材料として、AgInSbTe四元系合金が使用されつつある。AgInSbTe四元系合金は40dBにも及ぶ高消去比が得られることが特徴であり、従来の4層構成で、吸収率補正をすることなく、高線速で高密度のマーク長変調記録が行える。ただし、高速記録が行えることは、通常、結晶化速度が速く消去しやすいことを意味するため、非晶質マークも結晶化されやすく、記録されたマークの経時安定性が悪い場合が多い。

[0012]

長しやすいために、マークのジッタが増加しやすく、或いは、周囲の結晶とは光学特性が異なるため、消え残りとして検出されやすかった。このため、高線速での記録として検出されやすかった。このため、高線速での記録ではより高速で記録再生可能な媒体が求められている。や、高密度のマーク長変調記録においては、良好な再生特性が得られないという問題があった。具体的には、書物え型DVDの規格では最短マーク長が 0.6μ mであ 50 化され、さらに8倍速、106倍速での記録が可能なCD

17

-RWが求められている。一方、書換え可能なDVDとしては、DVD-RAM、DVD+RW、DVD-RWなど各種のものが提案あるいは商品化されている。しかしながら、再生専用のDVDと同等の容量である4.7GBの書換え可能なDVDは未だ実用化されていない。つまり、短いマークを高速で記録でき、かつマークの安定性のよい媒体が求められている。

【0013】しかし、従来、高速記録とマーク安定性は相反する性質と考えられ、この両方を同時に満たすことは困難と考えられてきた。本発明者らは、結晶化、非晶 10質化の原理について研究を重ねた結果、これらの特性全てを同時に満たす画期的な媒体を見いだした。すなわち、本発明においては、短いマークが高速で良好に記録でき、かつ、マーク安定性のよい光記録媒体及びそれに適した光記録方法を提供する。

[0014]

【課題を解決するための手段】本発明の第一の要旨は、基板上に少なくとも相変化型記録層を有し、該記録層の結晶部を未記録・消去状態とし非晶質部を記録状態とし、最短マーク長 0.5 μ m以下の複数の記録マーク長 20により情報を記録するための光学的情報記録用媒体であって、消去が、非晶質部又は溶融部と、周辺結晶部との境界からの結晶成長によって実質的に進行する再結晶化により行われることを特徴とする光学的情報記録用媒体に存する。

【0015】本発明の第二の要旨は、基板上に、Ge、Sb、Teを主成分とする薄膜からなる相変化型記録層を有し、該記録層の結晶部を未記録・消去状態とし非晶質部を記録状態とし、最短マーク長0.5μm以下の複数の記録マーク長により情報を記録するための光学的情報記録用媒体であって、該媒体は、一定線速度で、記録層を溶融させるに足る記録パワーPwの記録光を連続的に照射すると概ね結晶化され、一定線速度で、記録層を溶融させるに足る記録パワーPwの記録光を照射したのち遮断すると非晶質マークが形成されることを特徴とする光学的情報記録用媒体に存する。

【0016】本発明の第三の要旨は、基板上に、記録再生光の入射方向から順に、第1保護層、相変化型記録層、第2保護層、反射層、を設けてなり、該記録層の結晶部を未記録・消去状態とし非晶質部を記録状態とし、40最短マーク長0.5μm以下の複数の記録マーク長により情報を記録するための光学的情報記録用媒体であって、相変化型記録層は膜厚が5nm以上25nm以下で、GeSbTe三元状態図において、(Sbor Teos)とGeを結ぶ直線A、(Geos Sbos Teos)と(Sbos Geos)を結ぶ直線B、(Sbos Geos)を結ぶ直線B、(Sbos Geos)と(Teos Geos)を結ぶ直線C、及び(Sbos Teos)とGeを結ぶ直線Dの4本の直線で囲まれた領域(ただし、境界線上を含まない)の組成を有するGeSbTe合金を主成分とする薄膜から50

なり、第2保護層は膜厚が5nm以上30nm以下であることを特徴とする光学的情報記録用媒体に存する。本発明の他の要旨は、上記媒体と併せ用いるに好ましい光記録方法に存する。

[0017]

【発明の実施の形態】本発明者らは、記録層の結晶状態を未記録・消去状態、非晶質状態を記録状態とする相変化媒体において、消去が、非晶質部又は溶融部と、周辺結晶部との境界からの結晶成長によって、実質的に進行する再結晶化により行われるような媒体が、高速かつ高密度で安定な記録を行うことができることを見いだした。つまり、高速でオーバーライトすることができ、マークエッジのジッタが小さい、高密度のマーク長変調記録を行うことができ、形成されたマークの経時安定性が非常に良好である。

【0018】一般に、非晶質マークの消去は、記録層を結晶化温度以上融点近傍以下に加熱し、非晶質固相状態又は溶融状態としたのち、冷却するときに再結晶化することによって起こる。本発明者らの研究によれば、非晶質マークの消去、すなわち再結晶化は、(1)非晶質領域内の結晶核生成と、(2)非晶質部又は溶融部と、結晶部との境界を起点とする結晶成長、の2つのプロセスによって進行するが、前者の結晶核生成を殆ど起こらないようにし、実質的に、後者の結晶成長プロセスのみを利用することで、上記のような効果が得られることが分かった。

【0019】通常、結晶化は結晶化温度以上融点近傍以 下で進行するが、結晶核生成はその温度範囲内でも比較 的低温側、結晶成長は高温側で進行する。結晶核生成が なければ消去ができないというわけではなく、非晶質部 又は溶融部を囲む周辺結晶領域との境界点を核として結 晶成長が高速で進めば消去は可能である。特に、微小な マークあるいは短いマークほど、このような周辺結晶部 からの結晶成長のみによってマーク中心まで瞬時に結晶 化されやすいため、極めて短時間で完全に消去すること ができる。従って、最短マーク長が 0.5μm以下とい う微小なマークを用いる高密度記録媒体においてこそ、 効果が顕著であり、100ナノ秒オーダー以下で消去が でき、高速でのオーバーライトが可能である。なお、最 短マーク長は、一般に、短いほど高密度記録ができる が、マークの安定性の面からは、10mm以上が好まし W.

【0020】また、マークの横幅が狭いほど、やはり周辺結晶部からの結晶成長のみによってマーク中心まで瞬時に結晶化されやすく好ましい。従って、情報を記録するトラックのトラックピッチは、例えば0.8 μ m以下とし、マークが横に広がらないようにするのが好ましい。通常、マーク横幅はトラックピッチの半分程度となる。なお、トラックピッチは、一般に、狭いほど高密度記録ができるが、マークの安定性の面からは、0.1 μ

m以上が好ましい。トラックは溝のみであっても、溝と ランドの両方であってもよい。

【0021】本発明の媒体は非晶質マークの経時安定性にも優れる。すなわち、周辺結晶部からの結晶成長は、結晶化温度以上融点近傍以下のなかでも、融点に近い比較的高温域のみで進行し、低温では殆ど進行しないので、一旦形成された非晶質マークは結晶化されにくく、経時安定性に優れる。結晶化温度は通常100℃~200℃の範囲であるが、この温度程度までは熱的安定性が維持できる。

【0022】特に、100℃未満の通常の使用範囲では、記録された非晶質マークは極めて安定で、記録済み信号の振幅はほとんど劣化しない。逆に、そのような経時安定性から結晶核生成をほとんど伴わないことも結論できる。さらに、本発明の媒体は、マーク長記録において、極めて揺らぎの少ない、スムースなマークエッジを形成できるという利点がある。一般に、非晶質マークを記録する際には、記録層を一旦溶融し再凝固させ非晶質とするが、マーク辺縁部は中心に比べ低温であるため、従来は、マーク辺縁部では結晶核成長による再結晶化が起こりやすく、非晶質の混在した粗大グレインが生じ、マークエッジゆらぎの原因となっていた。

【0023】本発明媒体は、消去時に、非晶質部又は溶融部と、結晶部との境界からの結晶成長が支配的で、かつ高速であるということは、記録時にも同様の原理がはたらき、溶融領域が再凝固し非晶質化する際にも、周辺結晶部からの結晶成長のみが起こり、結晶核成長による結晶化は起こりにくくマークエッジがゆらぎにくいという特徴がある。すなわち、周辺結晶部からの結晶成長は、結晶化温度以上融点近傍以下のなかでも、融点に近い比較的高温域のみで進行し、低温では殆ど進行しないので、溶融状態からの再凝固時に、温度が低下して融点を通過する時点の冷却速度のみによって、非晶質マークの境界形状が決まる。

【0024】そして、従来問題であった、再凝固時に起きる結晶核成長による非晶質の混在した粗大グレインが非晶質マーク周辺にほとんど全く形成されないのである。これは、マークエッジのゆらぎによるノイズ抑制に極めて効果的であることが分かった。さらにまた、マークエッジ形状も経時的に変化することなく安定なので、初期ジッタが小さいだけでなく、ジッタの経時劣化もほとんどない。

【0025】本発明の結晶化の原理についてより詳細に 説明する。本媒体においては、非晶質マークと周辺結晶 部との境界部が結晶成長の核となるのであって、非晶質 マーク内部ではほとんど結晶核が発生しない。従って、 マーク境界部からのみ結晶が成長する。一方、従来のG eTe-Sb₂Te,系の記録層は、非晶質マーク内に 結晶核がランダムに生成し、それが成長して結晶化が進 む。両者の結晶化過程の差は、透過電子顕微鏡で確認で 50

きる。非晶質マーク形成後の両記録層に、比較的低いパワーの消去光を直流的に照射すると、GeTe-Sb:Te,系の記録層は、温度が高くなる非晶質マーク中央部から結晶化が進むのが観察されるのに対し、本発明記録層では、非晶質マーク周辺部から結晶成長しているのが観察される。特に、非晶質マークの前端及び後端からの結晶成長が著しい。

【0026】このような原理で消去が行われる記録層組 成は、Sbar Teas 共晶点近傍組成に、過剰のSb と20原子%程度までの他元素を添加した合金系に多く 見いだされる。すなわち、M, (Sb. Tei-x) --- $(0. 6 \le x \le 0. 9, 0 < y \le 0. 2, M \& Ga, Z$ n, Ge, Sn, Si, Cu, Au, Al, Pd, P t, Pb, Cr, Co, O, S, Se, Ta, Nb, V のうちの少なくとも1種)合金を主成分とする薄膜であ る。Sbor Teos に過剰のSbを含む合金は、非晶 質マーク周辺部の結晶からの結晶成長が、GeTe-S b』 Te』 擬似二元合金系と比べて著しく大きいため、 高線速でのオーバーライトが可能という特徴を有する。 過剰のSbは、非晶質マーク内のランダムな結晶核生成 及び結晶核成長を促進するのではなく、周辺結晶部から の結晶成長速度を大幅に増大する。但し、SbTe二元 合金では、結晶核生成も少なからず起こるため、非晶質 マークの経時安定性が極めて悪く、適当な元素を添加す る必要がある。

【0027】本発明者らの検討によれば、Geの添加は、結晶核生成の抑制に極めて効果的である。さて、非晶質マークの再結晶化が、実質的に周辺結晶部からの再結晶化のみに支配されているかどうかは、経時安定性の評価から間接的に知ることができる。具体的な評価方法としては、高温高湿下の加速環境試験を行ったときの、再生信号の変調度を測定する方法が挙げられる。

【0028】すなわち、最短マーク長 0.5μ m以下の複数のマーク長により信号を記録したとき、記録直後に再生した信号の変調度を $M_{\rm o}$ とし、記録後、80%8080%RHの条件下で1000時間経過ののち再生した信号の変調度を $M_{\rm o}$ とすると、

[0029]

40

【数11】M₁ /M₀ ≥ 0.9

【0030】である。マーク長変調方式は限定されず、EFM変調、EFMプラス変調、(1,7)RLL-NRZI(run length limited—non return to zero inverted)変調などを用いることができるが、図6に示すようなランダム信号を、最短マーク長を0.5 μ m以下として記録する。本評価の際には、最短マーク長は0.2 μ m程度以上とするのが好ましい。なお、全ての評価条件において上記式を満たす必要はなく、一つの評価条件において上記式を満たせばよい。

【0031】一例としては、最短マーク長0.4μmの 複数のマーク長により、EFMプラス変調方式のランダ

ム信号を記録する。変調度は、その変調方式の最長マークの信号振幅をトップの信号強度で規格化したものである。図6にEFMプラス変調されたランダム信号を記録し再生したときのDC再生信号(直流成分を含む再生信号)の波形を示す。変調度は、14Tマークのトップの信号強度 I top と信号振幅 I top との比 I top として定義される。変調度が不変であれば、非晶質マークサイズは十分安定であると判断できる。加速試験前に記録したランダム信号の変調度が、加速試験後にも初期の値の90%以上を保っていれば、結晶核生成を実質的に伴 10わないことが推定できる。

21

【0032】本発明の記録層では、周辺結晶部からの結晶成長は融点直下の高温領域で起こりやすいため、非晶質マーク形成のために記録層を溶融し再疑固させる時にも、周辺結晶部から結晶成長が起こり得る。従って、溶融後の冷却速度が遅く非晶質として固化するに必要な臨界冷却速度に達しない場合、溶融領域全体がほとんど瞬時に再結晶化してしまう。

【0033】これは以下の実験により確認できる。記録再生光を案内する溝を設けた0.6 mm厚のポリカーボ 20ネート基板上に、(ZnS) $_{80}$ (SiO_2) $_{20}$ 第1保護層を膜厚68nm、 $Ge_{0.05}$ $Sb_{0.71}$ $Te_{0.24}$ 記録層を膜厚18nm、(ZnS) $_{80}$ (SiO_2) $_{20}$ 第2保護層を膜厚20nm、 $Al_{0.995}$ $Ta_{0.005}$ 反射層を膜厚250nm、Zon順に設け、さらに紫外線硬化樹脂保護層を膜厚4 μ m設けた。これら2枚を、記録層のある側を内側にしてホットメルト接着剤で貼合せて光記録媒体とした。本記録層組成は、線速約7m/s以上でオーバーライト可能とすべくSb/Te=3とした。本媒体に、長径約100 μ m、短径約1.5 μ mの楕円レーザー光 30を、短軸方向に走査して溶融再結晶化して初期化した。

【0034】本媒体に、波長637nm、NA=0.63の集束光を、案内溝に従って線速7m/sで照射した。記録パワーPwが10mWの記録光を直流的に照射したのち、パワーを急激に落とし1mWとした。即ち、実質的に記録光を遮断した。なお、ビーム径は約0.9 μ mで、ガウシアンビームでエネルギー強度がピーク強度の1/ e^2 以上となる領域に相当する。

【0035】図2に、記録光を遮断した前後での反射率変化を示す。図2の下段のごとく、時間の経過に従って、記録光を遮断した。図2下段の左側で記録光が連続的に、すなわち直流的に照射され、右側では遮断されている。同じ領域を、再生パワー1.0mWの再生光で走査したところ、図2上段のような再生波形が得られた。これは反射率変化に対応している。

【0036】記録光を瞬間的に遮断した付近で反射率が低下しており、その前後では反射率はほぼ同じである。 TEM観察により、反射率低下部は非晶質となっており、その前後では結晶であることが確認された。すなわち、記録光を連続的に照射している限りは溶融部は再結 50

晶化してしまい、記録光を遮断した部分の近辺の溶融領 域だけが非晶質化する。

【0037】これは、記録光を連続的に照射した場合には、後続部分からの余熱により記録層の冷却速度が抑制され、非晶質形成に必要な臨界冷却速度が得られないのに対して、記録光を一旦、遮断することで、後続部分からの余熱を遮断し、冷却速度を上げることができるからである。なお、記録パワーPwを7mW以上としたとき、記録光の遮断によって、非晶質マークが形成されていた。

【0038】検討の結果、本発明の媒体は、一定線速度で、記録層を溶融させるに足る記録パワーPwの記録光を連続的に照射すると概ね再結晶化され、一定線速度で、記録層を溶融させるに足る記録パワーPwの記録光に続けて、パワーがほぼ0の記録光を照射すると非晶質マークが形成されることが分かった。パワーがほぼ0とは、厳密に0である必要はなく、0 \leq Pb \leq 0.2PwなるバイアスパワーPb、より好ましくは0 \leq Pb \leq 0.1PwなるバイアスパワーPbとすることである。

【0039】本発明においては、溶融部の再凝固時の再結晶化は、ほとんど、周辺の固相結晶部からの結晶成長によってのみ起こる。従って再結晶化部は非晶質マークの中心部には形成されないため、なめらかで連続的なマークエッジが形成される。従来、このように著しく再結晶化しやすい材料は、マーク長記録用の記録層に適さないと考えられてきた。なぜなら、長マークを形成するために記録光を長く照射すると、溶融領域のほとんどは結晶化してしまうからである。

【0040】しかし、本発明者らの検討によれば、最短マーク長 0.5μ m未満という高密度記録においては、容融領域の非晶質化と、周辺の固相結晶部の境界からの再結晶化との競合過程を積極的に用いたほうが、良好なジッタを得ることができる。そのために、後述のごとく長さnTのマークの形成に、記録パワーPw印加区間とその遮断区間、即ちバイアスパワーPb印加区間を組み合わせた、パルス分割方式が極めて有効であることを見いだしたのである。

【0041】パルス分割方式により記録すると、図1のように、矢羽型(もしくは三日月型)の非晶質部が連なって非晶質マークが形成される。該マークの始端の形状は先頭の矢羽型非晶質部の始端の形状によって、該マークの後端の形状は最後端の矢羽型非晶質部の後端の形状によってのみ定まる。通常、非晶質部の始端形状はなめらかであるから、マーク始端形状もなめらかである。前方への熱の逃げにより冷却速度は十分高く保たれるから、ほぼ溶融領域先端の形状を反映し、従って記録パルスの立上がり時間により支配されるからである。記録パルス、即ちPw印加区間の立上がりは、2~3ナノ秒以下であればよい。

【0042】一方、非晶質部の後端形状は、記録パルス

の立下がり時間で決まる冷却速度と、周辺、特に後端の結晶部から進行する再結晶化領域の大きさとによって定まる。冷却速度を十分高くするためには、Pw印加区間の立下がりは、2~3ナノ秒以下が望ましい。再結晶化領域の大きさは、オフパルス、即ちPb印加区間の長さにより正確に制御できる。さらに、層構成として前述の超急冷構造を適用して、記録層の冷却速度をできるだけ急峻にするとともに、冷却速度の空間分布をマーク後端付近で急峻になるようにして、マーク端部の位置がゆらがないようにすることも重要である

23

【0044】すなわち、GeSbTe三元状態図において、(Sbo, Teo,)とGeを結ぶ直線A、(Geo, Sbo, Sbo, Teo,)と(Sbo, Geo,)を結ぶ直線B、(Sbo, Geo,)と(Teo, Geo,)を結ぶ直線B、(Sbo, Geo,)と(Teo, Geo,)を結ぶ直線C、及び(Sbo, Teo,)とGeを結ぶ直線Dの4本の直線で囲まれた領域(ただし、境界線上 30を含まない)の組成を有するGeSbTe合金を主成分とする薄膜を記録層とする。この記録層に後述の層構成を用いることにより、最短マーク長0.5μm以下の高密度マーク長変調記録に非常に適した媒体となるのである。そして、DVDと同等の記録密度とDVDとの優れた再生互換性を得ることができる。

【0045】かつ、繰り返しオーバーライト耐久性や、記録パワー・消去パワーの変動に対して良好なジッタが得られるマージンを広く確保できる。この組成範囲内では、Sb, Tei, 合金においてy=0.7よりSb量 40が多いほど、過剰のSb量が増え、結晶化速度が速く高線速でのオーバーライトが可能になる。

【0046】より具体的には、EFMプラス変調記録(8-16変調のマーク長変調記録)において、最短マークである3 Tマークの長さを0. 4μ mあるいは0. 35μ m程度まで短縮しても、良好なジッタが得られる。また、十分なサーボ信号が得られ、既存の再生専用 DVDドライブでトラッキングサーボをかけることができる。さらに、線速 $1\sim10$ m/s のいずれかの線速度でオーバーライト可能である。

【0047】これにより、再生専用DVDと同容量でほぼ再生互換性のある書換え型DVDを得ることができる。過剰なSb量を制御すれば、さらに、8m/s以上の高線速で、上記のような高品質、高密度のオーバーライトが可能である。また、記録パルス分割方法(パルスストラテジー)を後述のように線速に応じて変化させることで、少なくとも3~8m/sを含む広い線速範囲において良好なオーバーライトが可能になる。

【0048】本組成について、以下に詳細に説明する。 Ge添加量が10原子%以下のSba, Tea, 共晶点 近傍組成では、Sb/Te比が大きいほど結晶化速度が 速くなる傾向がある。これは、Sba, Tea, より過 剰のSbはSbクラスタとして析出し再結晶化過程において結晶核として働くからである。そして、Sba, Tea, より過剰のSbがない場合は消去性能が不十分で 実質的にオーバーライト不可能である。また、初期化時に核生成がほとんどないため、初期化が困難で生産性が 非常に悪いという問題もある(直線A)。

【0049】一方、Sbar Teas 共晶二元合金でSb量を増やしていくと、結晶化速度が速くなるのと引き替えに、結晶化温度も低下し、非晶質マークの経時安定性を損ねてしまう。また、3m/s前後の低線速での記録に適さないし、形成された非晶質マークが短時間の再生光 (レーザーパワー約1mW程度) 照射で消えてしまう。従って、(Sbas Teaz)とGeを結ぶ直線Dよりも過剰のSbは含まれるべきではない。

【0050】また、直線AとDで規定された過剰のSb 量の範囲においては、SbTe二元のままでは、結晶化 温度が低いうえに過剰Sbの結晶核が存在して非晶質マークが不安定になりすぎるため、過剰Sb量が多いほど Geを添加する。Geの4配位結合により、結晶核生成をほぼ完全に抑制する。結果として結晶化温度は上昇し、経時安定性が増す。(Geom Sboss Teom Sboss Te Com Sboss Sboss Te Com Sboss Te Com Sboss Sboss Sboss Te Com Sboss S

【0051】さらには、Ge含有量が10原子%以上となるとマーク長記録時のジッタが悪化するし、繰返しオーバーライトによって高融点のGe化合物、とくにGeTeが偏析しやすくなる。また、成膜直後の非晶質膜の結晶化が極めて困難になるので好ましくない(直線C)。ジッタを低減するために、より好ましくはGeは7.5原子%以下とする。

【 0052】なお、線速度 3 m/s以上でオーバーライトするには、記録層をG e. $(Sb, Te_{i-1})_{i-1}$ 合金を主成分とする薄膜($0.04 \le x < 0.10$ 、 $0.72 \le y < 0.8$)とするのが好ましい。すなわち、線速度 3 m/s以上での記録には、Sb 量を多くし、Sb 50 , Te_{i-1} 合金において $y \ge 0.72$ とするのが好まし

【0053】さて、従来よりGeSbTe三元組成、も しくはこの三元組成を母体として添加元素を含有する記 録層組成に関して報告がなされている (特開昭 61-2 58787号公報、同62-53886号公報、同62 -152786号公報、特開平1-63195号公報、 同1-211249号公報、同1-277338号公 報)。しかしながら、これらに記載された組成はいずれ 20 も、(Sbar Teas) とGeを結ぶ直線AよりSb プアな組成であり、本発明組成範囲とは異なる。これら はむしろ、Sbz Tex 金属化合物組成を主体としてい る。また、GeTe-Sb2Te3擬似二元合金系で は、本発明とは逆に、過剰のSbは結晶化速度を遅らせ るという効果があるため、5m/s以上の高線速でオー バーライトする場合には、GeTe-Sbz Tesの直 線上、特にGezSbzTes組成に、過剰のSbを含 ませることはむしろ有害である。過剰なSbを含むSb 6.7 Te6.3 近傍でGeを含む第3元素を選択的に加え た組成としては、特開平1-100745号公報(図4 (a) 組成範囲α)、特開平1-303643号公報 (図4 (a) 組成範囲 β) に記載されたものがある。

【0054】しかしながら、特開平1-100745号公報は、母体組成である Sb_{1-} Te.において0.10 \le x \le 0.80と極めて広範囲であり、 Sb_{0-} Te 3、よりSb過剰な領域のみを利用することで、高密度記録において繰返しオーバーライト耐久性と経時安定性に優れるという本願思想は見られない。特開平1-303643号公報は、本願のごとき高密度記録においてSbが直線Dを超えて過剰に含まれると非晶質マークの経時安定性が損なわれるとの弊害について触れられていない。また、いずれの公報もGeが直線Cを超えて過剰に含まれることの弊害については触れていない。

【0055】また、本発明の記録層組成と一部重複する組成としては、図4(b)に示されるように、特開平1-115685号公報(組成範囲 γ)、同1-251342号公報(組成範囲 δ)、同3-71887号公報(組成範囲 ϵ)及び同4-28587号公報(組成範囲 ϵ) に記載されたものがある。特開平1-115685

号公報は、組成範囲 γ を母体としてAu、Pdを添加するものであるが、低密度記録を目的とし、本発明組成とは直線A及び直線Bにより実質的に区別されている。該公報の組成は、マーク長約 1.1μ mに相当する低密度での記録(線速4m/s、周波数1.75MHz、デューティー50%の方形波)とDC消去に適したものであるため、短マークを含む高密度記録を目的とする本発明の組成とは、適する組成が異なると考えられる。

【0056】特開平1-251342号公報の組成範囲 δは、Sbor Teas 共晶にGeを約10原子%以上 添加した系を主体とする、極めてGeリッチなGeSb Te系であり、本発明組成とは直線Cによって実質的に 区別されている。組成範囲δのうちGeが10原子%よ ·り多く含まれる組成では、前述のように結晶化速度が遅 く、特に成膜後の記録層を結晶化させる初期化操作が困 難であるために、生産性が低く実用に供されないという 深刻な問題がある。該公報においては、この結晶化速度 の問題を克服するために、結晶核となるAu、Pdを別 途添加しているが、本発明のように直線CよりGeが少 ない領域では、そのような必要はない。また、該公報に おいては、Geの量が10原子%より少ないと記録部と 非記録部で十分な光量変化が得られないと記載されてい るが、本発明においては、保護層や反射層を含む層構成 を工夫することによって、変調度60%以上という非常 に大きな反射光量変化が得られている。特開平3-71 887号公報の組成範囲 εは、低密度記録を目的とし、 本発明組成とは直線Cによって実質的に区別されてい る。特に本発明組成範囲を利用することで、高密度記録 において繰返しオーバーライト耐久性と経時安定性に優 れるという本願思想は見られない。特開平4-2858 7号公報の組成範囲ηは、極めてSbリッチおよびGe リッチな組成を含んでおり、本発明組成とは直線Dによ って実質的に区別されている。以上述べたように、上記 いずれの公報も、本発明の目的とする、最短マーク長が 0. 5 μ m以下となるような高密度なマーク長変調記録 に関する技術的課題は明らかにされておらず、そのため の最適組成の選択、層構成や記録方法の改善については 全く開示されていない。

【0057】次に、本発明の光学的情報記録用媒体の層構成について説明する。本発明の媒体は、上述した組成の記録層と以下の層構成を組み合わせることにより、最短マーク長 0.5μ m以下の高密度マーク長変調記録をする際に、少なくとも $3\,m/s$ から $8\,m/s$ 、好ましくは $1\,m/s$ から $10\,m/s$ をカバーする広い線速範囲でオーバーライト可能な媒体を実現することができる。そして、いわゆるDVDと再生互換を維持することができる。相変化型記録層は、上下の少なくとも一方を保護層で被覆されている。

【0058】さらに図5(a)に示すように、基板1/ 第1保護層2/記録層3/第2保護層4/反射層5の構

50

成を有し、その上を紫外線もしくは熱硬化性の樹脂で被覆(保護コート層6)されている。図5(a)のような各層の順序は、透明基板を介して記録再生用の集束光ビームを記録層に照射する場合に適している。あるいは、上記各層の順序を逆にして、図5(b)のように、基板1/反射層5/第2保護層4/記録層3/第1保護層2という順に積層される構成もとりうる。この層構成は、第1保護層側から集束光ビームを入射する場合に適している。このような構成は、対物開口数NAが0.7以上で、記録層と対物レンズの距離を縮める必要が高い場合10に有用である。

27

【0059】図5 (a)に示す構成であれば、基板には、ポリカーボネート、アクリル、ポリオレフィンなどの透明樹脂、あるいは透明ガラスを用いることができる。なかでも、ポリカーボネート樹脂はCDにおいてきも広く用いられている実績もあり、安価でもあるので最も好ましい。図5 (b)に示す構成でも同様に樹脂あるいはガラスが使用できるが、基板自体は透明である必要はなく、むしろ平坦性や剛性を高めるために、ガラスやアルミニウム合金を用いることが好ましい場合がある。基板には記録再生光を案内するピッチ0.8μm以下の溝を設けるが、この溝は、必ずしも幾何学的に台形状の構である必要はなく、たとえば、イオン注入などによって、屈折率の異なる導波路のようなものを形成して光学的に溝が形成されていても良い。

【0060】図5(a)に記載の層構成においては、記録時の高温による変形を防止するため、基板表面には第1保護層2が、記録層3上には第2保護層4が設けられる。第2保護層4は記録層3と反射層5の相互拡散を防止し、記録層の変形を抑制しつつ、反射層5へ効率的に熱を逃すという機能を併せ持つ。図5(b)においても集束光ビーム入射側からみて、第2保護層4は記録層3と反射層5との間の相互拡散防止、放熱、記録層変形防止の機能を有する。図5(b)における第1保護層は、記録層の変形防止や、記録層と空気との直接接触防止(酸化汚染等の防止)、光ピックアップとの直接接触による損傷防止の機能がある。

【0061】反射層と基板のあいだに、さらに保護層を設けてもよい。例えば、樹脂製基板への熱ダメージを防ぐことができる。図5(b)に記載の構成においては、第1保護層2のさらに外側には、それより硬質の誘電体や非晶質カーボン保護膜を設けたり、紫外線あるいは熱硬化性樹脂層を設けることが望ましい。あるいは、厚さ $0.05\sim0.6$ mm程度の透明な薄板を貼合わせ、この薄板を介して集束光ビームを入射することも可能である。

【0062】さらに、DVDのような媒体においては、図5(a)の媒体を記録層面を内側として、接着剤で貼り合せた構造をとる。図5(b)の媒体では、逆に記録層面を外側にして貼り合せることになる。さらに図5

(b)の媒体においては、一枚の基板の両面に射出成形によってトラッキング用の溝を形成し、両面にスパッタ法によって多層膜を形成しても良い。記録層3、保護層2、4、反射層5はスパッタリング法などによって形成される。記録層用ターゲット、保護層用ターゲット、必要な場合には反射層材料用ターゲットを同一真空チャンバー内に設置したインライン装置で膜形成を行うことが各層間の酸化や汚染を防ぐ点で望ましい。

【0063】保護層2、4の材料としては、屈折率、熱伝導率、化学的安定性、機械的強度、密着性等に留意して決定される。一般的には透明性が高く高融点である金属や半導体の酸化物、硫化物、窒化物、炭化物やCa,Mg,Li等のフッ化物を用いることができる。これらの酸化物、硫化物、窒化物、炭化物、フッ化物は必ずしも化学量論的組成をとる必要はなく、屈折率等の制御のために組成を制御したり、混合して用いることも有効である。

【0064】保護層2、4は厚さ方向で組成比や混合比を変化させてもよい。また、保護層2、4はそれぞれ複数膜からなってもよい。各膜は要求される特性に応じ、材料や組成比、混合比を異ならせることができる。繰返し記録特性を考慮するとこれらの保護層の膜密度はバルク状態の80%以上であることが機械的強度の面から望ましい。混合物誘電体薄膜を用いる場合には、バルク密度として下式の理論密度を用いる。

[0065]

 $[\![\underline{\mathsf{M}} \, 1 \, 2 \,] \, \rho = \Sigma \, \mathbf{m}_i \, \rho_i \qquad (1)$

m_i : 各成分 i のモル濃度ρ_i : 単独のバルク密度

【0066】本発明の媒体の記録層 3 は相変化型の記録層であり、その厚みは一般的に 5 n m から 1 00 n m の範囲が好ましい。記録層 3 の厚みが 5 n m より薄いと十分なコントラストが得られ難く、また結晶化速度が遅くなる傾向があり、短時間での消去が困難となりやすい。一方 1 00 n m を越すとやはり光学的なコントラストが得にくくなり、また、クラックが生じやすくなる。さらに、DVDなど再生専用ディスクと互換性をとれるほどのコントラストを得る必要があり、かつ、最短マーク長が0.5 μ m以下となるような高密度記録では、5 n m以上 2 5 n m以下が好ましい。5 n m 未満では反射率が低くなりすぎ、また、膜成長初期の不均一な組成、疎な膜の影響が現れやすいので好ましくない。

【0067】一方、25nmより厚いと熱容量が大きくなり記録感度が悪くなるし、結晶成長が3次元的になるため、非晶質マークのエッジが乱れジッタが高くなる傾向にある。さらに、記録層の相変化による体積変化が顕著になり繰返しオーバーライト耐久性が悪くなるので好ましくない。マーク端のジッタ及び繰返しオーバーライト耐久性の観点からは20nm以下とすることがより望50ましい。また、記録層の密度はバルク密度の80%以

40

上、より好ましくは90%以上であることが望ましい。 ここでいう、バルク密度とは、もちろん、合金塊を作成 して実測することもできるが、上記(1)式において、 各成分のモル濃度を各元素の原子%に置き換え、バルク 密度を各元素の分子量に置き換えることで近似値が得ら れる。

29

【0068】記録層の密度はスパッタ成膜法において は、成膜時のスパッタガス(Ar等の希ガス)の圧力を 低くする、ターゲット正面にに近接して基板を配置する などして、記録層に照射される高エネルギーAr量を多 10 くすることが必要である。高エネルギーArはスパッタ のためにターゲットに照射されるArイオンが、一部跳 ね返されて基板側に到達するものか、プラズマ中のAr イオンが基板全面のシース電圧で加速されて基板に達す るものかのいずれかである。このような高エネルギーの 希ガスの照射効果をatomic peening効果 という。一般的に使用されるArガスでのスパッタでは a tomic peening効果により、Arがスパ ッタ膜に混入される。膜中のAr量により、atomi c peening効果を見積もることができる。すな わち、Ar量が少なければ、高エネルギーAr照射効果 が少ないことを意味し、密度の疎な膜が形成されやす い。一方、Ar量が多ければ高エネルギーArの照射が 激しく、密度は高くなるものの、膜中に取り込まれたA rが繰返しオーバーライト時にvoidとなって析出 し、繰返しの耐久性を劣化させる。記録層膜中の適当な Ar量は、0.1原子%以上、1.5原子%以下であ る。さらに、直流スパッタリングよりも高周波スパッタ リングを用いた方が、膜中Ar量が少なくして、高密度 膜が得られるので好ましい。

【0069】本発明において、記録層は上述の組成を有 するGeSbTe合金を主成分とする薄膜からなる。す なわち、記録層中のGe、Sb、Teの各元素量の比が 上述の組成範囲にあればよく、記録層には必要に応じて 他の元素を、合計10原子%程度まで添加してもよい。 記録層にさらに、O、N、及びSから選ばれる少なくと も一つの元素を、0.1原子%以上5原子%以下添加す ることで、記録層の光学定数を微調整することができ る。しかし、5原子%を超えて添加することは、結晶化 速度を低下させ消去性能を悪化させるので好ましくな

【0070】また、オーバーライト時の結晶化速度を低 下させずに、経時安定性を増すために、V、Nb、T a、Cr、Co、Pt及びZrの少なくとも一種を、8 原子%以下添加するのが好ましい。より好ましくは、 0. 1原子%以上5原子%以下添加する。SbTeに対 する、これら添加元素とGeの合計の添加量は全部で1 5原子%以下であることが望ましい。過剰に含まれると Sb以外の相分離を誘起してしまう。特に、Ge含有量

きい。経時安定性の向上と屈折率の微調整のために、S i、Sn、及びPbの少なくとも一種を、5原子%以下 添加するのが好ましい。これら添加元素とGeの合計の 含有量は15原子%以下が好ましい。これら元素はGe と同じ4配位ネットワークを持つ。

【0071】A1、Ga、Inを8原子%以下添加する ことは、結晶化温度を上昇させると同時に、ジッタを低 減させたり、記録感度を改善する効果もあるが、偏析も 生じやすいため、6原子%以下とするのが好ましい。ま た、Geとあわせた含有量は15原子%以下、好ましく は13%以下とすることが望ましい。Agを8原子%以 下添加することはやはり記録感度を改善する上で効果が あり、特にGe原子量が5原子%を超える場合に用いれ ば、効果が顕著である。しかし、8原子%を超える添加 は、ジッタを増加させたり、非晶質マークの安定性を損 ねるので好ましくないし、Geと合わせた添加量が15 原子%を超えると偏析を生じやすいので好ましくない。 Agの含有量として最も好ましいのは、5原子%以下で ある。

【0072】さて、本発明の記録媒体の記録層3は、成 膜後の状態は通常、非晶質である。従って、成膜後に、 記録層全面を結晶化して初期化された状態(未記録状 態)とする必要がある。初期化方法としては、Sbor Teisに過剰なSbを含む合金には、固相でのアニー ルによる初期化も可能であるが、さらにGeを含む組成 では、一旦記録層を溶融させ再凝固時に徐冷して結晶化 させる溶融再結晶化による初期化が望ましい。本記録層 は成膜直後には結晶成長の核がほとんどなく、固相での 結晶化は困難であるが、溶融再結晶化によれば、少数の 結晶核が形成されてのち、溶融して、結晶成長が主体と なって高速で再結晶化が進むようである。

【0073】また、本発明の記録層は、溶融再結晶化に よる結晶と、固相でのアニールによる結晶とは反射率が 異なるため、混在するとノイズの原因となる。そして、 実際のオーバーライト記録の際には、消去部は溶融再結 晶化による結晶となるため、初期化も溶融再結晶化によ り行うのが好ましい。このとき、記録層を溶融するのは 局所的かつ、1ミリ秒程度以下の短時間に限る。溶融領 域が広かったり、溶融時間あるいは冷却時間が長すぎる と、熱によって各層が破壊されたり、プラスチック基板 表面が変形したりするためである。このような熱履歴を 与えるには、波長600~1000mm程度の高出力半 導体レーザー光を、長軸100~300μm、短軸1~ 3μmに集束して照射し、短軸方向を走査軸として、1 ~10m/sの線速度で走査することが望ましい。同じ 集束光でも円形に近いと溶融領域が広すぎ、再非晶質化 がおきやすく、また、多層構成や基板へのダメージが大 きく好ましくない。初期化が溶融再結晶化によって行わ れたことは以下のようにして確認できる。すなわち、該 が3原子%以上、5原子%以下の場合には添加効果が大 50 初期化後の媒体に、直径約1. 5μmより小さいスポッ

ト径に集束された、記録層を溶融するにたる記録パワー Pwの記録光を、直流的に、一定線速度で照射する。案 内溝がある場合は、その溝もしくは溝間からなるトラッ クに、トラッキングサーボ及びフォーカスサーボをかけ た状態で行う。

【0074】その後、同じトラック上に消去パワーPe(≦Pw)の消去光を直流的に照射して得られる消去状態の反射率が、全く未記録の初期状態の反射率とほとんど同じであれば、該初期化状態は溶融際結晶状態と確認できる。なぜなら、記録光照射で完全に再結晶化した状態は、記録光による溶融と消去光による再結晶化の過程を経ており、溶融再結晶化された状態にあるからである。なお、初期化状態の反射率 $R_{\rm ini}$ と溶融再結晶化状態 $R_{\rm cr}$ の反射率がほぼ同じであるとは、($R_{\rm ini}$ ー $R_{\rm cr}$)/{ ($R_{\rm ini}$ + $R_{\rm cr}$)/2} で定義される両者の反射率差が20%以下であることを言う。通常、アニール等の固相結晶化だけでは、その反射率差は20%より大きい。

【0075】次に、記録層以外の層について述べる。本発明の層構成は、急冷構造と呼ばれる層構成の一種に属する。急冷構造は、放熱を促進し、記録層再凝固時の冷却速度を高める層構成を採用することで、非晶質マーク形成のときの再結晶化の問題を回避しつつ、高速結晶化による高消去比を実現する。このため第2保護層膜厚は、5nm以上30nm以下とする。5nmより薄いと、記録層溶融時の変形等によって破壊されやすく、また、放熱効果が大きすぎて記録に要するパワーが不必要に大きくなってしまう。

【0076】本発明の、第2保護層の膜厚は、繰返しオ ーバーライトにおける耐久性に大きく影響し、特にジッ タの悪化を抑制する上でも重要である。 膜厚が30nm より厚い場合には、記録時に、第2保護層の記録側と、 反射層側とで温度差が大きくなり、保護層の両側におけ る熱膨張差から、保護層自体が非対称に変形しやすくな る。この繰返しは、保護層内部に微視的塑性変形を蓄積 させ、ノイズの増加を招くので好ましくない。本発明の 記録層を用いると、最短マーク長0.5μm以下の高密 度記録において低ジッタを実現できるが、本発明者らの 検討によれば、高密度記録を実現するために短波長のレ ーザーダイオード(例えば、波長700mm以下)を用 いる場合には、上記急冷構造の層構成についても、一層 の留意が必要になる。特に、波長が500mm以下、開 口数NAが 0. 55以上の小さな集束光ビームを用いた 1ビームオーバーライト特性の検討において、マーク幅 方向の温度分布を平坦化することが、高消去比及び消去 パワーマージンを広く取るために重要であることが分か った。

【0077】この傾向は、波長630~680nm、N A=0.6前後の光学系を用いた、DVD対応の光学系50

においても同様である。このような光学系を用いた高密度マーク長変調記録においては、特に、熱伝導率の低い材料を第2保護層として用いる。好ましくはその膜厚を10nm以上25nm以下とする。いずれの場合にも、その上に設ける反射層5をとりわけ高熱伝導率の材料とすることにより、消去比及び消去パワーマージンを改善できる。検討によれば、広い消去パワー範囲において、本発明記録層が持つ良好な消去特性を発揮させるには、単に膜厚方向の温度分布や時間変化のみならず、膜面方向(記録ビーム走査方向の垂直方向)の温度分布をさるだけ平坦化できるような層構成を用いるのが好ましい。

【0078】本発明者らは、媒体の層構成を適切に設計することにより、媒体中のトラック横断方向の温度分布を平坦にすることで、溶融して再非晶質化されることなく、再結晶化することのできる幅を広げ、消去率及び消去パワーマージンを広げることを試みた。一方、熱伝導率が低くごく薄い第2保護層を介して、記録層から、極めて高熱伝導率の反射層への放熱を促進することで、記録層における温度分布が平坦になることがわかった。第2保護層の熱伝導率を高くしても放熱効果は促進されるが、あまり放熱が促進されると、記録に要する照射パワーが高くなる、すなわち、記録感度が著しく低下してしまう。

【0079】本発明においては低熱伝導率の、薄い第2保護層を用いるのが好ましい。低熱伝導率の、薄い第2保護層を用いることにより、記録パワー照射開始時点の数nsecや数hnsecにおいて、記録層から反射層への熱伝導に時間的な遅延をあたえ、その後に反射層への熱急に進することができるため、放熱により必要以上に記録感度を低下させることがない。従来知られている、SiO2、Ta2Os、Al2O3、AlN、SiN等を主成分とする保護層材料は、それ自身の熱伝導率が高すぎて、本発明媒体の第2保護層4としては好ましくない。このように、金属酸化物や窒化物の熱伝導率は、同じ薄膜状態に比べても、本発明保護層で用いられる下記保護層にくらべて、1桁以上熱伝導率が高い。

【0080】一方、反射層における放熱は、反射層の厚みを厚くしても達成できるが、反射層の厚みが300nmを超えると、記録層膜面方向よりも膜厚方向の熱伝導が顕著になり、膜面方向の温度分布改善効果が得られない。また、反射層自体の熱容量が大きくなり、反射層、ひいては記録層の冷却に時間がかかるようになって、非晶質マークの形成が阻害される。最も好ましいのは、高熱伝導率の反射層を薄く設けて横方向への放熱を選択的に促進することである。従来用いられていた急冷構造は、膜厚方向の1次元的な熱の逃げにのみ注目し、記録層から反射層に早く熱を逃すことのみを意図しており、この平面方向の温度分布の平坦化に十分な留意が払われていなかった。

40

【0081】なお、本発明の、いわば「第2保護層での 熱伝導遅延効果を考慮した超急冷構造」は、本発明に係 る記録層に適用すると、従来のGeTe-Sb2 Te3 記録層に比べて一層効果がある。なぜなら、本発明記録 層はTm近傍での再凝固時の結晶成長が再結晶化の律速 になっているからである。Tm近傍での冷却即速度を極 限まで大きくして、非晶質マーク及びそのエッジの形成 を確実かつ明確なものとするには、超急冷構造が有効で あり、かつ、膜面方向の温度分布の平坦化で、もともと Tm近傍で高速消去可能であったものが、より高消去パ 10 ワーまで確実に再結晶化による消去を確保できるからで ある。

33

【0082】本発明においては、第2保護層の材料とし ては熱伝導が低い方が望ましいが、その目安は1×10 $pJ/(\mu m \cdot K \cdot n s e c)$ である。しかしなが ら、このような低熱伝導率材料の薄膜状態の熱伝導率を 直接測定するのは困難であり、代わりに、熱シミュレー ションと実際の記録感度の測定結果から目安を得ること ができる。好ましい結果をもたらす低熱伝導率の第2保 護層材料としては、ZnS、ZnO、TaS2 又は希土 20 類硫化物のうちの少なくとも一種を50mo1%以上9 0mo1%以下含み、かつ、融点又は分解点が1000 ℃以上の耐熱性化合物とを含む複合誘電体が望ましい。 【0083】より具体的にはLa, Ce, Nd, Y等の 希土類の硫化物を60mo1%以上90mo1%以下含 む複合誘電体が望ましい。あるいは、ZnS, ZnOも しくは希土類硫化物の組成の範囲を70~90mol% とすることが望ましい。これらと混合されるべき、融点 又は分解点が1000℃以上の耐熱化合物材料として は、Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Ho, Er, Yb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Zn, A 1, Si, Ge, Pb等の酸化物、窒化物、炭化物やC a, Mg, Li等のフッ化物を用いることができる。特 にZnOと混合されるべき材料としては、Y, La, C e, Nd等希土類の硫化物あるいは硫化物と酸化物の混 合物が望ましい。そして、この第2保護層の膜厚が30 nmより厚いとマーク幅方向の温度分布の十分な平坦化 効果が得られないため、30 n m以下とする。好ましく は25 nm以下とする。5 nm未満では、第2保護層部 での熱伝導の遅延効果が不十分で、記録感度低下が著し くなり好ましくない。第2保護層4の厚さは、記録レー ザー光の波長が600~700nmでは15nm~25 nmが好ましく、波長が350~600nmでは5~2 Onmが好ましく、より好ましくはは5~15nmであ る。

【0084】本発明においては、非常に高熱伝導率で3 00 n m以下の薄い反射層 5を用いて、横方向の放熱効 果を促進するのが特徴である。一般には薄膜の熱伝導率 はバルク状態の熱伝導率と大きく異なり、小さくなって いるのが普通である。特に40mm未満の薄膜では成長 初期の島状構造の影響で熱伝導率が1桁以上小さくなる 場合があり好ましくない。さらに、成膜条件によって結 晶性や不純物量が異なり、これが同じ組成でも熱伝導率 が異なる要因になる。

【0085】本発明において良好な特性を示す高熱伝導 率の反射層を規定するために、反射層の熱伝導率は直接 測定することも可能であるが、その熱伝導の良否を電気 抵抗を利用して見積もることができる。金属膜のように 電子が熱もしくは電気伝導を主として司る材料において は熱伝導率と電気伝導率は良好な比例関係があるためで ある。薄膜の電気抵抗はその膜厚や測定領域の面積で規 格化された抵抗率値で表す。体積抵抗率と面積抵抗率は 通常の4探針法で測定でき、JIS K 7194によ って規定されている。本法により、薄膜の熱伝導率その ものを実測するよりもはるかに簡便かつ再現性の良いデ ータが得られる。本発明において好ましい反射層は、体 積抵抗率が20nΩ・m以上150nΩ・m以下であ り、より好ましくは20nΩ·m以上100nΩ·m以 下である。体積抵抗率20nΩ・m未満の材料は薄膜状 態では実質的に得にくい。体積抵抗率150nΩ·mよ り体積抵抗率が大きい場合でも、例えば300nmを超 える厚膜とすれば面積抵抗率を下げることはできるが、 本発明者らの検討によれば、このような高体積抵抗率材 料で面積抵抗率のみ下げても、十分な放熱効果は得られ なかった。厚膜では単位面積当たりの熱容量が増大して しまうためと考えられる。また、このような厚膜では成 膜に時間がかかり、材料費も増えるため製造コストの観 点から好ましくない。さらに、膜表面の微視的な平坦性 も悪くなってしまう。好ましくは、膜厚300nm以下 で面積抵抗率 0. 2以上 0. 9Ω/□以下が得られるよ うな、低体積抵抗率材料を用いる。0.5Ω/□が最も 好ましい。

【0086】本発明に適した材料は、以下のとおりであ る。例えば、SiをO.3重量%以上O.8重量%以 下、Mgを0.3重量%以上1.2重量%以下含有する Al-Mg-Si系合金である。また、AlにTa, T i, Co, Cr, Si, Sc, Hf, Pd, Pt, M g, Zr, Mo, 又はMnを0. 2原子%以上2原子% 以下含むAl合金は、添加元素濃度に比例して体積抵抗 率が増加し、また、耐ヒロック性が改善され、耐久性、 体積抵抗率、成膜速度等考慮して用いることができる。 A1合金に関しては、添加不純物量0.2原子%未満で は、成膜条件にもよるが、耐ヒロック性は不十分である ことが多い。また、2原子%より多いと上記の低抵抗率 が得られにくい。経時安定性をより重視する場合には添 加成分としてはTaが好ましい。特に、ZnSを主成分 とする上部保護層4に対しては、Taを0.5原子%以 上、0.8原子%以下とするAITa合金が、耐食性、 密着性、高熱伝導率のすべてをバランス良く満足する反 射層として望ましい。また、Taの場合わずか0.5原

20

30

35

子%の添加で純AIやAI-Mg-Si合金に比べて、スパッタリング時の成膜レートが3~4割アップするという製造上好ましい効果が得られる。上記AI合金を反射層として用いる場合、好ましい膜厚は150nm以上300nm以下である。150nm未満では純AIでも放熱効果は不十分である。300nmを超えると、熱が水平方向より垂直方向に逃げて、水平方向の熱分布改善に寄与しないし、反射層そのものの熱容量が大きく、却って記録層の冷却速度が遅くなってしまう。また、膜表面の微視的な平坦性も悪くなる。

【0087】さらに、AgにTi, V, Ta, Nb, W, Co, Cr, Si, Ge, Sn, Sc, Hf, Pd, Rh, Au, Pt, Mg, Zr, Mo, 又はMnを0.2原子%以上5原子%以下含むAg合金も望ましい。経時安定性をより重視する場合には添加成分としてはTi、Mgが好ましい。上記Ag合金を反射層として用いる場合、好ましい膜厚は40nm以上150nm以下である。40nm未満では純Agでも放熱効果は不十分である。150nmを超えると、熱が水平方向より垂直方向に逃げて、水平方向の熱分布改善に寄与しないし、不必要な厚膜は生産性を低下させる。また、膜表面の微視的な平坦性も悪くなる。

【0088】本発明者らは上記、A1への添加元素、A gへの添加元素は、その添加元素濃度に比例して、体積 抵抗率が増加することを確認している。ところで、不純 物の添加は一般的に結晶粒径を小さくし、粒界の電子散 乱を増加させて熱伝導率を低下させると考えられる。添 加不純物量を調節することは、結晶粒径を大きくするこ とで材料本来の高熱伝導率を得るために必要である。な お、反射層は通常スパッタ法や真空蒸着法で形成される が、ターゲットや蒸着材料そのものの不純物量もさるこ とながら、成膜時に混入する水分や酸素量も含めて全不 純物量を2原子%以下とする必要がある。このためにプ ロセスチャンバの到達真空度は1×10⁻³ Pa以下とす ることが望ましい。また、10⁴ Paより悪い到達真空 度で成膜するなら、成膜レートを1 n m/秒以上、好ま しくは10 nm/秒以上として不純物が取り込まれるの を防ぐことが望ましい。

【0089】あるいは、意図的な添加元素を1原子%より多く含む場合は、成膜レートを10nm/秒以上とし 40 て付加的な不純物混入を極力防ぐことが望ましい。成膜条件は不純物量とは無関係に結晶粒径に影響を及ぼす場合もある。例えば、AlにTaを2原子%程度混入した合金膜は、結晶粒の間に非晶質相が混在するが、結晶相と非晶質相の割合は成膜条件に依存する。例えば、低圧でスパッタするほど結晶部分の割合が増え、体積抵抗率が下がり、熱伝導率が増加する。膜中の不純物組成あるいは結晶性は、スパッタに用いる合金ターゲットの製法やスパッタガス(Ar, Ne, Xe等)にも依存する。このように、薄膜状態の体積抵抗率は金属材料、組成の 50

みによっては決まらない。高熱伝導率を得るためには、 上記のように、不純物量を少なくするのが望ましいが、 一方で、AIやAgの純金属は耐食性や耐ヒロック性に 劣る傾向があるため、両者のバランスを考慮して最適組 成が決まる。

【0090】さらなる高熱伝導と高信頼性をえるために 反射層を多層化することも有効である。このとき、少な くとも1層は全反射層膜厚の50%以上の膜厚を有する 上記低体積抵抗率材料として実質的に放熱効果を司り、 他の層が耐食性や保護層との密着性、耐ヒロック性の改 善に寄与するように構成される。より具体的には、金属 中最も高熱伝導率および低体積抵抗率であるAgはSを 含む保護層との相性が悪く、繰返しオーバーライトした 場合の劣化がやや速いという傾向がある。また、高温高 湿の加速試験環境下で腐食を生じやすい傾向がある。そ こで、低体積抵抗率材料としてAg及びAg合金を用 い、上部保護層との間に界面層としてAlを主成分とす る合金層を1 n m以上100 n m以下設けることも有効 である。厚さを5 n m以上とすれば、層が島状構造とな らず均一に形成されやすい。Al合金としては前述と同 様に例えば、Ta, Ti, Co, Cr, Si, Sc, H f, Pd, Pt, Mg, Zr, Mo, 又はMnを0.2 原子%以上2原子%以下含むA1合金が挙げられる。界 面層の厚さは1 n m未満では保護効果が不十分で、10 Onmを超えると放熱効果が犠牲になる。界面層の使用 は、特に反射層がAg又はAg合金の場合に有効であ る。なぜなら、Agは本発明で好ましいとされる硫化物 を含む保護層との接触により、比較的硫化による腐食を 起こしやすいからである。

【0091】さらにAg合金反射層とAl合金界面層を 用いる場合、AgとAlは比較的相互拡散しやすい組み 合わせであるので、Al表面を1nmより厚く、酸化し て界面酸化層を設けることがいっそう好ましい。界面酸 化層が5 nm、とくに10 nmを越えるとそれが熱抵抗 となり、本来の趣旨である、極めて放熱性の高い反射層 としての機能が損なわれるので好ましくない。反射層の 多層化は、高体積抵抗率材料と低体積抵抗率材料を組み 合わせて所望の膜厚で所望の面積抵抗率を得るためにも 有効である。合金化による体積抵抗率調節は、合金ター ゲットの使用によりスパッタ工程を簡素化できるが、タ ーゲット製造コスト、ひいては媒体の原材料比を上昇さ せる要因にもなる。従って、純Alや純Agの薄膜と上 記添加元素そのものの薄膜を多層化して所望の体積抵抗 率を得ることも有効である。層数が3層程度までであれ ば、初期の装置コストは増加するものの、個々の媒体コ ストはかえって抑制できる場合がある。反射層を複数の 金属膜からなる多層反射層とし、全膜厚を40 n m以上 300 n m以下とし、多層反射層の厚さの50%以上が 体積抵抗率20nΩ·m以上150nΩ·m以下の金属 薄膜層(多層であっても良い)とするのが好ましい。さ

て、記録層及び保護層の厚みは、上記熱特性、機械的強 度、信頼性の面からの制限の他に、多層構成に伴う干渉 効果も考慮して、レーザー光の吸収効率が良く、記録信 号の振幅、すなわち記録状態と未記録状態のコントラス トが大きくなるように選ばれる。

37

【0092】例えば、本発明媒体を書換え型DVDに適 用し、再生専用タイプのDVDと互換性を確保するとす れば、変調度を高くとらねばならない。また、再生専用 プレーヤーで通常用いられる、DPD (Differential P hase Detection) 法と呼ばれるトラッキングサーボ法が 10 そのまま適用できることが必要である。図6にEFMプ ラス変調されたランダム信号を記録し再生したときのD C再生信号(直流成分を含む再生信号)の波形を示す。 変調度は、14 Tマークのトップの信号強度 I い と信 号振幅 I μ との比 I μ / I ιφ として定義される。 I top は実際上、未記録部(結晶状態)の構内での反射率 に相当する。Inは相変化媒体の結晶部分と非晶質部分 から反射光の強度差及び位相差が問題となる。反射光の 強度差は、基本的に結晶状態と非晶質状態の反射率差で 決まる。上記記録後の変調度が概ね0. 5以上であれ ば、低ジッタが実現できるとともに、上記DPD法によ るトラッキングサーボも良好に作動する。

【0093】図7に、典型的な4層構成における反射率 差の計算例を示した。ポリカーボネート基板上に、(2) n S) 80 (SiO₂) 20 保護層、Geo.65 Sbo.69 Te 0.26 記録層、(ZnS) 80 (SiO₂) 20 保護層、Al 反射層を設けたものとした。各層の屈 T a o. oos 折率は実測値を用いている。波長650nmにおける各 材料の複素屈折率は、上下の保護層は2.12-0.0 i、反射層は1.7-5.3i、基板は1.56、記録 層は非晶質状態(成膜直後の状態で測定)で3.5-2. 6 i 、初期化後の結晶状態で2. 3-4. 1 i であ る。また、記録層、第2保護層、反射層の膜厚はそれぞ れ、18nm、20nm、200nmで一定とした。第 1保護層膜厚依存性を見る限り、通常は振幅の変化は小 さく、分母である I い 、すなわち結晶状態の反射率に 強く依存する。したがって、結晶状態反射率は可能な限 り低いことが望ましい。

【0094】図7の計算例では、第1保護層を、屈折率 n=2.12の (ZnS) $SO(SiO_2)$ 腹とした。 このとき、第1の極小値 d、は膜厚50~70 nm、第 2の極小値 d2 は膜厚200~220 nmになる。以後 は周期的に変化する。結晶状態の反射率が極小となる第 1保護層膜厚は、反射率が高い記録層であれば、実質 上、保護層の屈折率のみで決まる。他の屈折率nにおけ る極小点膜厚は、d1、d2に2.1/nをかければほ ぼ求まるが、通常、保護層として用いられる誘電体はn =1.8~2.3程度であり、d:は60~80nm程 度である。第1保護層の屈折率nが1.8よりも小さい 下し、0.5未満となるので好ましくない。逆に、2. 3以上とすると、極小点の反射率が低くなりすぎ20% を達成できず、フォーカスやトラッキングサーボが困難 になるので好ましくない。

【0095】本発明に係る記録層の組成範囲では、図7 とほぼ類似の光学特性が発揮される。生産性の観点から は第1保護層膜厚は150nm以下にとどめるのが望ま しい。なぜなら、現在、誘電体保護層のスパッタ法によ る成膜速度は高々15nm/秒であり、その成膜に10 秒以上かけることはコストを上昇させるからである。ま た、膜厚変動の許容値が厳しくなるので生産上も好まし くない。即ち、図7からわかるように、反射率は所望の 膜厚 d。 から Δ d ずれると、第1の極小値 d₁ 近傍で も、第2の極小値 d2 近傍でもおなじだけ変動する。

【0096】一方、製造上の膜厚分布は、通常はd。に 対して±2~3%が均一性の限度である。従って、d。 が薄いほど膜厚の変動幅 Δ d は小さくなり、ディスク面 内あるいはディスク間の反射率変動を抑制出来るので有 利である。従って、安価な静止対向タイプのスパッタ装 置で、基板の自公転機構を有しない装置では、第1の極 小値d」近傍の膜厚を採用するのが望ましい。一方で、 厚い保護層は繰返しオーバーライト時の基板表面の変形 を抑制する効果が大きいから、繰返しオーバーライト耐 久性改善を重要視するならば、第2の極小値 d2 近傍の 膜厚を採用するのが望ましい。なお、基板を介して記録 再生光を入射させて記録または再生を行うような媒体に おいては、第1保護層をある程度厚くして、記録時に発 生する熱から基板を保護しなければならない。記録時に 記録層は、100ナノ秒程度であるが500~600℃ 以上となる。このためには膜厚を50nm以上とするの が好ましい。50mm未満では、記録を繰り返すと基板 に微視的な変形が蓄積され、ノイズや欠陥となりやす い。特に基板がポリカーボネートなどの熱可塑性プラス チックからなる場合には重要である。

【0097】次に、本媒体と併せ用いるに好ましい光記 録方法について説明する。好ましい第一の記録方法は、 上述の記録媒体に、マーク長変調された情報を複数の記 録マーク長により記録するにあたり、記録マーク間に は、非晶質を結晶化しうる消去パワーPeの記録光を照 射し、一つの記録マークの時間的な長さをnTとしたと き (Tは基準クロック周期、nは2以上の整数)、記録 マークの時間的長さnTを、

[0098]

40

【数13】 η ; T、 α ; T、 β ; T、 α 2 T、 β 2 T、 $\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \alpha_i T \cdot \beta_i T \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \alpha_n T \cdot \beta_n T \cdot \eta$ 2 T

【0099】(ただし、mはパルス分割数でm=nk、kは $0 \le k \le 2$ なる整数とする。また、 Σ : (α : $+\beta_i$) $+\eta_i$ $+\eta_2$ = nとし、 η_i は $\eta_i \ge 0$ なる実 と、極小点における反射率が増加して変調度が著しく低 50 数、 η 2 は η 2 \geq 0 なる実数、 $0 \leq \eta$ 1 + η 2 \leq 2. 0

40 度の線記録密度を超えるよう;

とする。 α_i $(1 \le i \le m)$ $(1 \le i \le m)$ (1

【0100】上述の媒体に本記録方法を併せ用いることで、記録層の再凝固時の冷却速度を正確に制御し、少なくとも3m/sから8m/s、さらには、記録条件の設定により1m/sから15m/sの広い線速度範囲において、最短マーク長0.5 μ m以下の高密度マーク長変調記録が可能となり、1000回以上の繰返しオーバーライトが達成でき、基準クロック周期Tの10%未満の低ジッタが実現できる。まず、上記のような高密度マーク長変調記録を実現するためには、波長350~680nmのレーザー光ビームを、開口数NAが0.55以上0.9以下の対物レンズを通して記録層に集光させて微小な集束光ビームスポットを得る。

【0101】より好ましくは、NAを0.55以上0.

65以下とする。NAがO.65を超えると、光軸の傾

きによる収差の影響が大きくなるから、対物レンズと記

録面との距離を極めて接近させる必要がある。従って、 DVDなど、0.6mm程度の厚さの基板を介して集束 30 光ビームを入射させる場合には、NAは0.65程度が 上限となる。そして、図8に示すように、少なくとも3 値に記録光パワーを変調させることで、パワーマージン 及び記録時線速マージンを広げることができる。図8に おいて、先頭記録パルス a. Tの開始位置、最終オフパ ルスβ。Tの終了位置は、必ずしも元の記録信号の開始 位置、終了位置と一致する必要はない。 $0 \le \eta_1 + \eta_2$ ≦2.0となる範囲内で、先頭にη Tを置き、最後に η2 Tを置いてよい。当該マーク前後のマークの長さや マーク間長さに応じて、η Τやη Τの長さを微調整 40 することも、マークを正確に形成するのに有効である。 【0102】或いは、β。のみをマーク長nTに応じて 変化させることにより、良好なマークを形成できる場合 もある。最後の β 。=0としてもよい。例えば、EFM 変調において3T~11Tのマークのうち11Tマー ク、又はEFMプラス変調において3T~14Tのマー クのうち14Tマーク、等の長いマークほど熱が蓄積し やすいので、最後のβ。を長くして冷却時間を長めにす るのが良い。逆に、3 Tマーク等の短いマークの場合に はβ. を短くするのがよい。その調整幅は0. 5程度で 50 ある。いわゆるDVD程度の線記録密度を超えるような 高密度記録であれば、必ずしもそのような微調整をしな くても十分な記録信号品質が得られる。

【0103】また、バイアスパワーPbの大きさを変え ることでも、マーク形状を制御できる。図9に、2つの 記録パルスを照射した際の記録層のある1点の温度の時 間変化の例を示す。媒体に対してビームを相対的に移動 させながら記録パルスP1、オフパルス、記録パルスP 2を連続的に照射した場合の、記録パルスP1を照射し た位置での温度変化である。(a)はPb=Peとした 場合、(b) はPb≒0とした場合である。図9 (b) では、オフパルス区間のバイアスパワーPbがほとんど 0のため、TL'は融点より十分低い点まで下がり、か つ、途中の冷却速度も大きい。従って、非晶質マークは 記録パルスP1照射時に溶解し、その後のオフパルス時 の急冷によって形成される。一方、図9(a)では、オ フパルス区間でも消去パワーPeが照射されるため、1 番目の記録パルスP1照射後の冷却速度が遅く、オフパ ルス区間での温度降下で到達する最低温度TLが融点T m近傍に留まり、さらに、後続の記録パルスP2により 融点Tm近傍まで加熱され、非晶質マークが形成されに くい。

【0104】本発明の媒体に対して、図9(b)に示 す、急峻な温度プロファイルをとることは、高温度域で の結晶化を抑制し、良好な非晶質マークを得る上で重要 なことである。なぜなら、本発明媒体の記録層は、融点 直下の高温域でのみ大きな結晶化速度を示すため、記録 層温度が高温域にほとんどとどまらない (b) のプロフ アイルをとることで、再結晶化が抑制できると考えられ るからである。あるいは、結晶化温度Tcに近い比較的 低温域での結晶核生成は毎回の消去プロセスでは支配的 でなく、前述の初期化時に形成された結晶核となりうる Sbクラスタが安定に存在するため、高温域の結晶成長 のみが支配的であるとも考えられる。従って、冷却速度 及びTL'を制御することで再結晶化をほぼ完全に抑制 し、溶融領域とほぼ一致するクリアな輪郭を有する非晶 質マークが得られ、マークエッジのジッタが低減でき る。

【0105】一方、 $GeTe-Sb_2$ Te。接似二元系合金では、Ø9(a),(b) いずれの温度プロファイルでも非晶質マーク形成プロセスに大差がない。なぜなら、この材料では広い温度範囲、特に結晶化温度Tc近くの低温域でも、速度は若干遅いものの再結晶化を示すからである。あるいは、この材料では、比較的Tcに近い温度域での結晶核生成とTmに近い温度域での結晶成長とが律速になっているため、全体として広い温度域で比較的低速の再結晶化が起きるとも考えられる。 $GeTe-Sb_2$ Te。でも、 $Pb<Pe \ge 0$. 2とすると、Tc 近傍での結晶化が抑制されす

ぎるために、かえって消去性能が低下する。しかし、本

発明に係る記録層材料では、Tcに近い比較的低温での

結晶化はほとんど進まないと考えられるので、Pb/P

 $e \leq 0$. 2とするのが好ましい。あるいはより具体的に は、0≦Pb≦1.5 (mW) として、トラッキングサ

ーボが安定する限り低いPbを用い、できるだけ急冷と

なるようにオフパルスを積極的に用いた方が、非晶質マ

ークのエッジが明確に形成でき好ましい。

独立して決めることで、 β_1 を β_2 と異なる値とするこ とができる。Gate3とGate1の立ち上がりは同 期させるのが良い。Gate1、Gate2はそれぞれ Pwを発生させるが、Gate1、2がオンのときはG a t e 3 に優先する。G a t e 1 の遅延時間T」と αι、Gate2の遅延時間(T₁+T₂)とα。を指 定すれば、図10のストラテジーを指定できる。

【0106】図8のパルス分割方法において、特に、最 先端の記録パルスα、Tだけを後続パルスα、Tより長 10 めにし、また、最先端及び最後端のオフパルス幅β T、β。Tのみを他のオフパルスと別に設定するの が、長マークと短マークの特性バランスを取る上で最も 有効である。最先端のパルスα. Τは、余熱効果がない ため、昇温のためにやや長時間を要する。あるいは、最 先端のパルスの記録パワーを、後続のパルスより高めに 設定することも有効である。

【0109】ここで、T₁を1T以上とすれば、図10 (b) om=n-1 の場合のパルスとなり、1T未満と して後続パルスの数を一個減らせば、図10(c)のm = n-2 の場合のパルスとなる。このとき、αι T及び β_{-2} Tを、m=n-1の場合より長くすることで、形 成されるマーク長をnTとする。さて、本発明のさらな る適用例として、再生専用DVDと同等以上の記録密度 で、少なくとも再生時には再生専用DVDと同等の信号 品質を得るためには、下記のような記録方法を用いるこ とが望ましい。

【0107】また、パルスの切り替えをクロック周期T に同期させると、パルス制御が簡単になる。マーク長変 調記録に適し、かつパルス制御回路が簡便なパルス分割 方法を図10に示す。(a)のマーク長変調データを記 録する際のパルス分割方法として(b)にm=n-1の 場合、(c) にm=n-2 の場合を示す。なお(b)、 (c) では図を簡略にするためにTを省略している。い ずれも、 α_i (2 \leq i \leq m) 及び β_i (2 \leq i \leq m -1) はiによらず一定とし、 $\alpha_1 \geq \alpha_i$ 、 $\alpha_i + \beta_{i-1}$ = 1. 0 $(3 \le i \le m)$ として、 α_i $(2 \le i \le m)$ の 記録パルスの後端をクロックパルスに同期させる。ま た、Pbを再生光パワーPrと同じにすることも、回路 を簡便化するには有効である。先頭パルスα. Tだけを 後続パルスより長くすることは、いわゆるアイパターン において短マークと長マークの記録のバランスを良くす るために必要なことである。或いは、先頭パルスのみ後

続パルスより高パワーとしてもよい。このようなパルス

は、図11に示すような3種のゲート発生回路とそれら

【0110】すなわち、波長が350~680nmの光 を、開口数NAが0.55~0.9の対物レンズを通し て記録層に集光させ、データの記録再生を行う光記録方 法であって、m=n-1又はm=n-2、 $0 \le Pb \le$ 1.5 (mW)、Pe/Pwは0.3以上0.6以下と する。そして、

の間の優先順位を決めることで達成できる。 【0108】図11は本発明の記録方法によるパルス発 生方法の一例の説明図である。(a) はクロック信号、 (b) はデータ信号であり、記録パルス発生回路中の3 種のゲート発生回路から発生するゲート信号(c)Ga tel、(d) Gate2、(e) Gate3である。 これら3種のゲート信号の優先順位を決めておくこと で、本発明のパルス分割方法が達成できる。Gate1 は記録パルス発生区間α: Tのみを、Gate2は後続 パルス α : T (2 \leq i \leq m) を所定個数発生させるタイ ミングを決める。ここでパルス幅 a: は2 ≦ i ≦mにお いて一定値α。とする。Gate3はオフパルス発生区 間β: Tを発生する。Gate3がオン (レベル高) の 間はPbを発生し、オフの間(レベル低)はPeを発生 する。 α ι の立ち上がりのタイミングとパルス幅のみを 50 $\alpha_1 = 0.3 \sim 1.5$

 $\alpha_1 \ge \alpha_i = 0. \ 2 \sim 0. \ 8 \ (2 \le i \le m)$

 $\alpha_i + \beta_{i-1} = 1.0 \ (3 \le i \le m)$,

 $\beta = 0 \sim 1.5$

40

とするのが好ましい。

【0111】Pe/Pwの比を一定に保つことは、パワ 一変動が生じたときに、高パワーで記録マークが大きい ときには消去パワーも大きくして消去可能な範囲を広げ るためである。Pe/PwがO.3未満では、常にPe が低くて消去不十分となりやすい。逆に0.6より大き いと、Peが過剰でビーム中心での再非晶質化を招きや すく、完全な再結晶化による消去が困難となる。また、 記録層に照射されるエネルギー量が大きくなりすぎ、繰 返しオーバーライトにより劣化しやすくなる。

【0112】さて、本発明に係わる組成の記録層は、α : が特に小さい範囲で良好なジッタが得られるため、Σ $\alpha_i < 0$. 5 n とし、k が小さいほど($\Sigma \alpha_i$) / n を 減少させることが望ましい。すなわち、k=0又はk= $1 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n, } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct } (\Sigma \alpha_i) < 0.4 \text{ n. } k = 2 \text{ rct$ 0.5 n とするのが好ましい。好ましくは、このような 記録パルス分割方法を線速3m/s以上でのオーバーラ イトに適用するためには、本発明記録層Ge. (Sb, Тен) н において、特にуを 0.72以上、線速 7m/s以上でのオーバーライトにはyを0.74以上 とする。すなわち、Sb/Te比を2.57以上、より 好ましくは2.85以上のSbリッチとする。

【0113】本発明では、記録層組成をこのようにSb

でも、マーク後端部分、特に長マーク後端部分、の熱蓄 積による悪影響を抑制でき、良好な長マークを形成でき る。

(2)繰返しオーバーライト時における各層の熱ダメージを軽減でき、繰返し耐久性を改善できる。毎回の熱ダメージを軽減でき、繰返し耐久性を改善できる。毎回の熱ダメージを小さくすることで、例えば、熱に弱いプラスチック基板の変形を抑制できる。また、ダメージの及ぶ範囲をレーザービームプロファイルの中心部分の、より狭い範囲に限定できる。特に、熱が蓄熱されやすいn=4以上の長マークほど、実質の記録エネルギー照射の割合($\Sigma \alpha$)/nを減少させる効果が大きい。従って、熱ダメージを受けやすい5 m/s 以下の低線速でも、媒体への悪影響を軽減することができる。【0 1 1 7】本発明では、このように繰返しオーバーラ

イト耐久性を改善でき、従来に比して1桁以上大きいオーバーライト回数を達成できる。さらに、記録層を、Ge、(Sb、Tei、)は、合金を主成分とする薄膜(0.045 \le x \le 0.075、0.74 \le y<0.8)とし、線速度に応じて記録パルス分割方法を可変とすることで、3m/s \sim 8m/sを含む広範囲の線速度でオーバーライト可能となる。すなわち、図8のパルス分割方法において、m=n-k0kは一定とし、オーバーライト時の線速度が低いほど、pb/pe又は α :のいずれかを単調に減少させる。なお、記録線密度を一定に保つために線速度に応じてクロック周期を変更することや、pw、peeをそれぞれの線速度で最適に保つように変更することは、必要に応じて行ってよい。

【0118】さて、本発明ではさらに、DVDの標準再生線速度の1倍速と2倍速の両方で、最短マーク長を0.35~0.45 μ mとするいわゆるEFMプラス変調信号を記録する方法を提供する。なお、DVDの標準再生線速度は3.49 μ m/sである。すなわち、波長が600~680 μ mの光を、開口数NAが0.55~0.65の対物レンズを通し、基板を介して記録層に集光させ、最短マーク長を0.35~0.45 μ mの範囲として、データの記録再生を行う光記録方法であって、 μ 1~14の整数とし、 μ 1)加量の範囲で線速によらず一定とし、Pe/Pwは0.4~0.6の範囲で線速度に応じて変化しうるものとし、(i)記録線速度3~4 μ 7。の範囲においては、基準クロック周期をToとし、

 $\alpha_1 = 0.3 \sim 0.8$

 $\alpha_i \ge \alpha_i = 0$. 2~0. 4であってiによらず一定 $(2 \le i \le m)$ 、

 $\alpha_2 + \beta_1 \geq 1.0$

 $\alpha_i + \beta_{i-1} = 1.0 \ (3 \le i \le m)$

 β 。 = 0. 3~1. 5とし、 α 。 T(1 \leq i \leq m)の時間内においては記録パワーPw」の記録光を照射し、

(i i) 記録線速度 $6 \sim 8 \, \text{m/s}$ の範囲においては、基準クロック周期をTo/2とし、

リッチとしても、非晶質マークの安定性が高く保存安定 性も良好であることが、好ましい特徴の一つである。特 開平8-22644号公報には、Sbar Teas 近傍 組成にAg及びInを合計で10原子%程度添加したA gInSbTe記録層が記載されている。しかし、この AgInSbTe記録層でSb/Te比を2. 57以上 とすると、非晶質マークが極めて不安定となり保存安定 性に問題があった。以下、実験例を用いて比較説明す る。EFMプラス変調のマーク長記録を行うにあたり、 長さn Tのマークを記録するに、線速2m/s $\sim 5m/10$ sの範囲において、波長630~680nm、NA= 0.6の光学系を用いて、記録パルスをn-1個に分割 して記録する場合を考える。本発明記録層の一例とし T, Ago, 05 Geo. 05 Sbo, 67 Teo. 23 (Sb/Te= 2. 91)を用い、上記AgInSbTe記録層の一例 として、Ago. o5 Ino. o5 Sbo. 63 Teo. 27 (Sb/T e ≒ 2.33) を用いる。

【0114】本発明組成の記録層も上記AgInSbTe記録層も、光学定数はほぼ同じであるため、同じ層構成を用いて同等の反射率及び変調度を得ることができ、したがって熱的に同等の層構成を適用できる。第1保護層膜厚を100nm、記録層を20nm、第2保護層を20nm、反射層を200nmとし、いずれも $\beta_i=0.5$ 程度($1\leq i\leq n-1$)、 $Pw=10\sim 14$ (mW)、Pe/Pw=0.5、Pb=0とする。このとき、従来のAgoosInosSboosTeolar 記録層では、 $\alpha_1=0.8\sim 1.2$ 、 $\alpha_1=0.4\sim 0.6$ ($2\leq i\leq n-1$)が好ましい。特に $\alpha_1=1.0$ 、 $\alpha_1=0.5$ $\alpha_1=0.5$ とした場合、 $\alpha_1=0.5$ $\alpha_2=0.5$ とした場合、 $\alpha_1=0.5$ $\alpha_2=0.5$

【0116】このことにより、以下の効果が得られる。 (1) 高パワー記録による記録信号品質の劣化を低減できる。高パワー記録の問題点は、記録層に与えられる光エネルギーが多くなりすぎて記録層にこもることに起因している。このため冷却速度が遅くなって非晶質マークの再結晶化が生じたり、繰返しオーバーライト時の劣化が著しくなる。低パワーのオフパルス区間を設けることで平均入力パワーを抑え、かつ、高熱伝導率の反射層により平面方向に熱を逃がすことにより、高パワー記録時50

 α' : = 0. 3 ~ 0. 8、 α' : $\geq \alpha'$: = 0. 3 ~ 0. 5 であって i によらず一定 $(2 \leq i \leq m)$ 、

 α' ; $+\beta'$; $=1.0 (3 \le i \le m)$,

 β 、 $=0\sim1$. 0とし、 α : T ($1\leq i\leq m$) の時間内においては記録パワーP w の記録光を照射するとしたとき、 α ': $>\alpha$: ($2\leq i\leq m$) であり、0. $8\leq P$ w: /P w $2\leq 1$. 2 である光記録方法である。本発明者らの実験によれば、図10のパルス分割方法を用いる限りでは、この設定で特に良好なジッタが得られた。

[0119] ここで、さらに $\alpha_2 + \beta_1 = 1$. 0とすれ ば、パルス幅に関する独立パラメータは α_i 、 α_i 、 β の3個となり、記録信号源をより簡略化でき好まし い。なお、nとして1から14までのすべての整数をと る必要はなく、EFMプラス変調では、3から11ま で、及び14をとる。(1,7) RLL-NRZI (Ru n Length Limited-Non Return To Zero Inverted) 符号 等も使用可能である。なお、記録密度を一定とするため に、一般的に、1倍速記録時のクロック周期は2倍速記 録時の倍になるように設定される。なお、本発明は、上 記のような、一定線速度を維持しながら記録領域全面に 記録を行う方式(constant linear velocity、CLV方 式)のみならず、一定の回転角速度で記録領域全面に記 録を行う方式 (constant angular velocity 、CAV方 式) に対しても有効である。あるいは、半径方向を複数 のゾーンに分割して、同一ゾーン内ではCLV方式でオ ーバーライトを行うZCLV(ZonedCLV)方式 に対しても有効である。光ディスクの直径は、86m m、90mm (シングルCDサイズ)、120mm (C Dサイズ)、あるいは130mmのように様々あり、記 30 録領域は半径20~25mmから最大65mm近くに及 ぶ。このとき内外周の線速度差は最大3倍近くなる。

【0120】一般に、高密度のマーク長記録においては、相変化媒体が良好なオーバーライト特性を示す線速範囲は、線速比で1.5倍程度の範囲である。線速度が速ければ、記録層の冷却速度は速くなるので非晶質マークは形成されやすいが、結晶化温度以上に保たれる時間が短くなり、消去が困難になる。一方、線速度が遅くなれば、消去はされやすいが、記録層の冷却速度は遅くなるので、再結晶化しやすくなり、良好な非晶質マークが形成されにくい。この問題を解決するために、内外周で反射層膜厚を変化させて内周で反射層による放熱効果度が大きくなるように調節することができる。あるいは、記録層組成を変化させて、外周で結晶化速度を高め、あるいは内周で非晶質形成に必要な臨界冷却速度を低めることも提案されている。しかし、そのような分布を与えたディスクの作成は、容易ではない。

【0121】一方、本発明の媒体と光記録方法の組合せによれば、ディスク最外周での線速度、即ち最大線速度がほぼ10m/s以下であれば、CAV方式や2CLV 50

方式においても、良好な記録が可能である。本発明を、 上記のように半径により線速度が変化する媒体に利用す るためには、記録領域を半径により複数のゾーンに分割 し、各ゾーン毎にデータの基準クロック周波数及びパル ス分割方法を切り替えて用いることが望ましい。

【0122】すなわち、所定の記録領域を有する光学的 情報記録用媒体を角速度一定で回転させて情報を複数の マーク長により記録する方法であって、記録領域最内周 での線速度が2~4m/sとなり記録領域最外周での線 速度が6~10m/sとなるように該媒体を回転させ、 該記録領域は半径によって区切られた複数ゾーンからな り、各ゾーン内の平均線速度に応じて記録密度がほぼー 定となるように基準クロック周期Tを変化させる。この とき、ゾーンによらずパルス分割数mを一定とし、外周 ゾーンから内周ゾーンに向かって、Pb/Pe比及び/ 又はαi (iは1≦i≦mの少なくとも一つ)を単調に 減少させる。これによって、低線速度の内周部におい て、冷却速度不足により非晶質マークの形成が不完全と なるのを防ぐことができる。なお、α; (iは1≦i≦ mの少なくとも一つ)を単調に減少させる、とは、例え $ば\alpha_1 \ \alpha_2 \ \dots \ \alpha_n$ の中で α_2 のみを減少させ ることを指す。より具体的には、図10で示されたパル ス分割方法をベースに、線速に応じたパルス分割方法を 用いることが、可変パルス分割方法回路を簡略化するこ とができて望ましい。その際に、記録領域を半径方向に p個のゾーンに分割して、各ゾーンごとにクロック周期 とパルス分割方法を変化させることが、半径位置に応じ て連続的に変化させるよりも簡便である。

【0123】本発明では、記録領域が半径によってp個のゾーンに分割され、最内周側を第1ゾーン、最外周側を第pゾーンとし、第qゾーン(ただし、qは $1 \le q \le p$ の整数)における角速度を ω 。、平均線速度を<v。 > v 。 最大線速度を<v。 > v 。 最上線速度を<v 。 > v 。 人間、大線速度を<v 。 > v 。 人間、大線速度を<v 。 > v 。

【0124】そして、同一ゾーン内では、 ω 。、T。、 α : 、 β : 、Pe、Pb、及びPwは一定であり、最短マークの物理的長さ n_{\min} T。<v。 $>_{\max}$ は 0.5μ m以下であり、T。<v。 $>_{\max}$ は $1 \le q \le p$ なる全てのqに対してほぼ一定であり、かつ、

 $\alpha_1 = 0.3 \sim 1.5$

 $\alpha_1 \geq \alpha_i = 0$. $2 \sim 0$. $8 (2 \leq i \leq m)$,

 $\alpha_i + \beta_{i-1} = 1.0 \quad (3 \leq i \leq m)$

 $0 \le P b \le 1$. 5 (mW),

0. $4 \le P e / P w \le 0$. 6

とする。ここで、m=n-1の場合は、 $\alpha_1=0$. 3~ 1. 5、 $\alpha_i = 0$. $2 \sim 0$. 5、m = n - 2 の場合は α $\alpha_{1} = 0.5 \sim 1.5, \alpha_{1} = 0.4 \sim 0.8$ が好ましい。

【0125】パルス分割方法は、以下の法則に則って変 化させることが重要である。各ゾーンごとにPb、P w、Pe/Pw比、 α_i 、 β_i 、 β_s は可変であり、外 周ゾーンから内周ゾーンに向かって、少なくともα

せる。各ゾーンごとのα,の変更は0.1 Τ刻みもしく は0.01 T刻みとすることが好ましい。ここで、最外 周ゾーンでの基準クロック周期T。に対して、1/10 0程度の周期の高周波ベースクロック発生回路を付加す ることで、すべてのゾーンにおけるT。及び分割パルス 長をこのベースクロックの倍数として発生させることが 可能である。DVDでは1倍速での基準クロック周波数 は26MHz程度であるから、最高2.6GHz程度の ベースクロック周波数、通常は一桁少なくて260MH z 程度のベースクロック周波数で十分である。

【0126】さらに、該記録領域におけるPwの最大値 をPwaaz 、最小値をPwain とするとき、Pwaaz / $P w_{min} \le 1. 2 \ \ \ \ \ \ P e = P w = 0. 4 \sim 0. 6$ $0 \le Pb \le 1$. 5 (mW) とすることができる。これに よれば、3種類のパワーの設定範囲を限定できるので、 パワー発生回路を簡便化できる。本発明では、さらに、 Pw、Pe/Pw比、Pbを一定として、パルス分割方 法のみを変更することで、すべての線速に対応すること も可能である。また、β。もゾーンによらず一定とし、*

> $(\langle v_q \rangle_{max} - \langle v_q \rangle_{min}) / (\langle v_q \rangle_{max} + \langle v_q \rangle_{min}) < 1.0\%$ (2)

(25)

【0129】を満たすようにゾーンの幅を決める。すな わち、 $(\langle v_q \rangle_{max} - \langle v_q \rangle_{min})$ が $(\langle v_q \rangle_{min})$ uax + < v。> uin) の10%未満となるようにし、第 q ゾーンの幅は、平均半径< r 。 > we の ± 1 0 % 未満 の半径位置までが許容されるものとする。より好ましく は、 $(\langle v_q \rangle_{max} - \langle v_q \rangle_{min})$ が $(\langle v_q \rangle_{max})$ + < v 、 > in) の 5 %未満である。 ゾーンの幅は、記 録領域を半径毎に等分割してもよいが、この条件を満た す限り等分割でなくてもよい。記録領域幅にもよるが、 30~40mm幅の記録領域については、概ね10個以 上に分割される。

【0130】本発明者らの検討によれば、最短マーク長 0. 4 μ m程度でも、(2) 式を満たせば、ジッタの値※

 $(\langle v_q \rangle_{max} - \langle v_q \rangle_{min}) / (\langle v_q \rangle_{max} + \langle v_q \rangle_{min}) < 1\%$

【0132】を満たさねばならない。すなわち、(<v in)の1%未満となるようにし、第gゾーンの幅は、 平均半径 < r 。 > 3ve の ± 1 %未満の 半径位置までが許 50

* α, とα。のみをゾーン依存パラメータとすることもで きる。これは、ドライブの記録パルス制御回路を簡略化 する上で極めて有用である。

【0127】本発明においては、記録時に光学ヘッドの 半径位置情報から、記録媒体上に仮想的にゾーンを設定 して記録を行っても良いし、ディスクにあらかじめ記載 されたアドレス情報やゾーン情報にしたがって、ディス ク上に物理的にゾーン構造を設けてもよい。仮想的であ っても物理的であっても、ゾーンによって決まる線速度 ; (iは2≦i≦mの少なくとも一つ)を単調に減少さ 10 に応じた記録パルス分割方法を選定すればよい。次に、 本発明の光記録方法を、ZCAV方式に適用した他の例 について述べる。記録領域が半径によってp個のゾーン に分割され、最内周側を第1ゾーン、最外周側を第pゾ ーンとし、第qゾーン(ただし、qは1≦q≦pの整 数)における角速度をω。、平均線速度を<v 。>ススス 、最大線速度を<v。>ルスス 、最小線速度を< v、>min 、基準クロック周期をT、、最短マークの時 間的長さをnuin T、とする。ZCAV方式において は、記録線密度がほぼ一定であるように、外周部のゾー ンに移行するほど、記録データの基準クロックT。を小 20 さくすることが必要である。すなわち、T、<v、> $m \quad \text{が1} \leq q \leq p \text{ なる全ての } q \text{ に対してほぼ一定となる}$ ように、ゾーンに応じてT。を変化させる。ここで、ほ ぼ一定とは、±1%程度の誤差を含むものとする。ま た、同一ゾーン内の最大線速と最小線速を一定の範囲内 にするために、

[0128]

【数14】

※は実用レベルであった。以上2つの条件は、記録線密度 を一定とし、ひいてはマークの物理的長さ、或いはチャ ネルビット長を一定するための条件である。なお、チャ ネルビット長とは、トラックに沿った1チャネルビット あたりの長さである。DVDとの再生互換性を、より確 実に得るためには、基準再生速度 v を約3.5 m/s、 基準クロック周期 Tを約38.2 n s e c としたとき、 チャネルビット長vTの変動をほぼ±1%未満とするの 40 が好ましい。ZCAV媒体においてこの条件を満たすた めには、下記(3)式

[0131]

【数15】

(3)

容されるものとする。このため、記録領域を200個以 上のゾーンに分割する。かつ、

[0133]

【数16】

40

$T_q < v_q >_{are} = v T$

【0134】であり、 $T_q < v_q >_{ave}$ が $1 \le q \le p$ な る全てのqに対してほぼ一定となるようにする。ここ で、ほぼ一定とは、±1%程度の誤差を含むものとす る。これにより、ZCAV方式ながら擬似的に、半径に よらない等密度記録ができるため、CLV方式でも再生 が可能となり、CLV方式のDVDプレーヤーとの互換 性が高まる。必要に応じて、ゾーン幅はより狭くしても よい。

【0135】さて、以上のような条件のもとで、DVD 10 と同等の記録密度を得る光記録方法について説明する。 波長が600~680nmの光を、開口数NAが0.5 5~0.65の対物レンズを通し、基板を介して記録層 に集光させ、データの記録再生を行うにあたり、上記記 録領域の最内周が半径20~25mmの範囲にあり、最 外周が半径55~60mmの範囲にあり、最内周側ゾー ンの平均線速度が3~4m/sであり、第qゾーン(た だし、qは $1 \le q \le p$ の整数)における角速度を ω 。、 平均線速度をくv。>wc、最大線速度をくv 。 >*** 、最小線速度をく v 。 >**in 、基準クロック周

期をT。、最短マークの時間的長さをnoin T。とする と、nは1~14の整数であり、m=n-1であり、 ω 、、Pb及びPe/Pwはゾーンによらず一定であり、 $T_{\bullet} < v_{\bullet} >_{ave}$ は $1 \le q \le p$ なる全てのqに対してほ ぼ一定であり、かつ、

[0136]

【数17】 $(< v_q >_{nax} - < v_q >_{nin}) / (< v_q$ $>_{max} + < v_q >_{min}) < 1.0 \%$

【0137】を満たし、(i)第1ゾーンにおいては、 $\alpha^{'}_{i} = 0.3 \sim 0.8$

 $\alpha'_{i} \ge \alpha'_{i} = 0$. 2~0. 4であって i によらず一定 $(2 \le i \le m)$

 $\alpha^{1}_{2}+\beta^{1}_{1}\geq 1. \quad 0,$

 $\alpha'_{i} + \beta'_{i-1} = 1.0 \ (3 \le i \le m) \ge l, \ (i)$ i) 第pゾーンにおいては、 α $_{1}$ = 0.3 \sim 0.8、 α' , $\geq \alpha'$, = 0. $3 \sim 0$. 5 τ 5 τ 定 $(2 \le i \le m)$ 、 α^{p} $i + \beta^{p}$ i-1 = 1. 0 $(2 \le i$ ≦m)としたとき、(i i i)他のゾーンにおいては、 α' $i \leq \alpha''$ $i \leq \alpha''$ $i \in \alpha''$ $i \in \alpha''$ $i \in \alpha''$ 」は、α',とα', との間の値として記録を行う。

【0138】上記記録領域の最内周が半径20~25m mの範囲にあり、最外周が半径55~60mmの範囲に ある場合、記録領域の半径幅は約30~40mmとな る。そして、ディスクを最内周の第1ゾーンにおいてく $v_1 > s_0 = 3 \sim 4 \, \text{m/s}$ となるように等角速度で回転 させる。第1ゾーン、第pゾーンについては上記条件に より記録を行い、他のゾーン $(2 \le q \le p-1$ なる第 q ゾーン) については α' : $\leq \alpha''$: $\leq \alpha''$: $(2 \leq i \leq a'')$ m) とし、 α° 」は、 α° 」と α° 」との間の値とする。 この場合、 α° 」の値は0.1 Tもしくは0.01 T刻 50 で、線速 $3\sim8$ m/ s の広範囲で記録可能であるから、

(4)

みで設定することが望ましい。好ましくは、 $\alpha' \in \alpha'$ $| \geq \alpha^{\circ} | (cc)(\alpha^{\circ} | > \alpha^{\circ} |)$ とする。

[0139] $\delta \delta C$, Pb, Pe/Pw, β_1 , β_2 dゾーンによらず一定であり、α, 、α, のみをゾーンに より変化させれば、線速3~8m/sをすべてカバーす る広い線速範囲で良好なオーバーライト特性を得ること ができる。好ましくは、これらPe/Pw、Pb、P \mathbf{w} 、 β 。、 $(\alpha^{\prime}$ 1、 α^{\prime} 1)、 $(\alpha^{\prime}$ 6、 α^{\prime} 6)の数 値が、あらかじめ基板上に、プリピット列或いは溝変形 により記載しておくことで、各記録媒体ごと、そして各 ゾーンごとにドライブが最適のパルス分割方法及びパワ ーを選択することができてよい。これらは、通常、記録 領域の最内周端もしくは最外周端に隣接した位置に記録 される。バイアスパワーPbを再生パワーPrと同じに するのであれば、バイアスパワーPbはあえて記載しな くても良い場合もある。溝変形とは、具体的には溝蛇行 (ウォブル) などである。

【0140】或いは、プリピット列もしくは溝変形によ り、アドレス情報をあらかじめ基板上に記録した光学的 情報記録用媒体に、該アドレス情報とともに、該アドレ スにおいて適当なα, 及びα, に関する情報を含ませて もよい。これにより、アクセスする際にアドレス情報と ともに該パルス分割方法情報も読み出し、パルス分割方 法を切り替えることができ、特別な補正をすることな く、該記録媒体及び該アドレスの属するゾーンに適した パルス分割方法を選択することができる。

【0141】上記のような、ゾーンごとに記録パルス分 割方式を変更しながら、ディスク全周にわたって記録を 行う方式は、ZCLV方式(Zoned CLV)でも 適用可能である。以下に具体例を説明する。記録領域を 半径方向に複数のゾーンに分割し、各ゾーン内において は、線速度一定で記録を行うものとし、最内周ゾーンに おける記録線速度vinと最外周ゾーンにおける記録線速 度 v_{out} の比 v_{out} / v_{in} が 1. 2~2 であり、 α_i = 0. 3~0.6 (2≦i≦m) 及びβ. =0~1.5と し、線速度によらずm、 $\alpha_i + \beta_{i-1}$ (3 $\leq i \leq m$)、 α. T、Pe/Pw、及びPbを一定とし、線速度に応 じて α_i (2 \leq i \leq m) 及び/又は β 。を変化させるこ とにより記録を行う。2CLV方式は、記録領域を半径 方向の複数のゾーンに分割することはZCAV方式と同 様であるが、同一ゾーン内ではCLVモード、即ち線速 度一定でディスクを回転させながら記録を行う。

【0142】このため、本発明記録方法を2CLV方式 に適用する場合、最内周ゾーンと最外周ゾーンとの線速 度をそれぞれVin、Vmu とするとき、Vin とVou の 差を小さくし、例えばVout /Vioを1.2~2とする ことで、媒体への線速度依存性の負担を軽減する。本発 明媒体は、記録パルス分割方法をわずかに変更するのみ

40

比較的少ないゾーン数に分割するZCLV方式が適用できる。この際、ゾーンによらず等記録密度とするためには、各ゾーンでの線速度V、と各ゾーンにおける記録データの基準クロック周期T、は、T、< v、> *** を q によらずほぼ一定とする。

【0143】そして、各ゾーンにおいて、最適化された記録パルス分割方法を用いる。すなわち、 $\alpha_i = 0$.3 ~ 0 .5 ($2 \le i \le m$) 及び $\beta_{\bullet} = 0 \sim 1$.5 とし、線速度によらずm、 $\alpha_i + \beta_{i-1}$ ($3 \le i \le m$)、 α_i T、Pe/Pw、及びPbを一定とし、線速度に応じ 10 T α_i 及び/又は β_{\bullet} を変化させることにより記録を行う。以上述べた、CLV方式、ZCAV方式、或いはZCLV方式において、オーバーライト時の線速度に応じて記録パルス分割法を可変とする例は、主として β_{\bullet} を線速によらず一定として、パルス発生回路を簡便化するものであったが、逆に、 β_{\bullet} を積極的に変化させることで、パルス発生回路の簡易化を図ることもまた可能である。

【0144】すなわち、結晶部を未記録・消去状態とし非晶質部を記録状態とし、最短マーク長 0.5μ m以下 20の複数の記録マーク長により情報を記録するにあたり、記録マーク間には、非晶質を結晶化しうる消去パワーPeの記録光を照射し、一つの記録マークの時間的な長さをnTとしたとき(Tは基準クロック周期、nは2以上の整数)、記録マークの時間的長さnTを、

[0145]

[$\S 18$] η_1 T, α_1 T, β_1 T, α_2 T, β_2 T, \cdots , α_n T, β_n T, η_2 T

【0146】(ただし、mはパルス分割数でm=nk、kは $0 \le k \le 2$ なる整数とする。また、 Σ_i (α_i $+\beta_i$) $+\eta_1$ $+\eta_2$ = nとし、 η_1 は $\eta_1 \ge 0$ なる実 数、 η_1 は $\eta_2 \ge 0$ なる実数、 $0 \le \eta_1 + \eta_2 \le 2$. 0 とする。 α : $(1 \le i \le m)$ は α : > 0なる実数とし、 β_i (1 \leq i \leq m) は β_i > 0 なる実数とする。 α_i = 0. $1 \sim 1$. 5, $\beta_1 = 0$. $5 \sim 1$. 0, $\beta_{\bullet} = 0 \sim$ 1. 5とし、 $2 \le i \le m$ なる i において α_i は0. 1~ 0. 8の範囲にあり、かつ、iによらず一定とする。な お、 $3 \le i \le m$ なるiにおいて $\alpha_i + \beta_{i-1}$ は0.5~ 1. 5の範囲にあり、かつ、iによらず一定とする。) の順に分割し、 α : T ($1 \le i \le m$) の時間内において は記録層を溶融させるにたるPw>Peなる記録パワー Pwの記録光を照射し、β: T (1 \le i \le m) の時間内 においては、0<Pb≦0.2Pe(ただし、β.Tに おいては、0<Pb≦Peとなりうる) なるバイアスパ ワーPbの記録光を照射し、線速度によらずm、α: + β_{i-1} (3 \leq i \leq m)、 α_1 T、及び α_i T (2 \leq i \leq m) を一定とし、線速度が小さいほどβ。が単調に増加 するように変化させる光記録方法である。

【0147】まず、記録密度を一定に保つために、上述 50

52

【0148】ここで、各記録線速度での最大記録パワーを Pw_{min} 、最小記録パワーを Pw_{min} とするとき、 Pw_{min} ≤ 1.2 、 $Pe/Pw=0.4\sim0.6$ 、

 $0 \le P b \le 1$. 5 (mW)

とするのが好ましい。また、前述のように、少なくともオーバーライト時の線速度が $5\,\mathrm{m}/\mathrm{s}$ 以下の場合において、繰返しオーバーライト時の熱ダメージを防ぐために、 $\mathrm{m}=\mathrm{n}-1$ においては $\Sigma\,\alpha_i$ < 0 . $4\,\mathrm{n}$ とし、 $\mathrm{m}=\mathrm{n}-2$ においては $\Sigma\,\alpha_i$ < 0 . $5\,\mathrm{n}$ とするのが好ましい

【0149】さらに、オーバーライト時の最高線速度における β 。を β "。、最低線速度における β 。を β "。、最低線速度における β 。を β "。として、各オーバーライト時の線速度における β 。を β "。の間の値とし、記録線速度によらずP b、P e P w 比が一定であるような記録方法が適用できる。この場合、少なくともP e P w 比、P b、P w、 α : T、 α : T、 $(\beta$ "。)の数値が、あらかじめ媒体の基板上に、プリピット列或いは溝変形により記録されていれば、やはり最適なパルス分割方法が自動的に選択でき、好ましい。

【0150】さらにまた、最大線速度が最小線速度の倍程度までであれば、十分に実用的な信号品質を維持しつつ、記録線速度によらず β 。が一定であるような光記録方法も可能である。CLV方式の再生専用DVDドライブには、マークを再生して得られる基準クロック周期をもとに、データクロックと回転同期信号を発生させて、回転制御を行う方式がある。

【0151】上述のようにして、最短マーク長、或いはチャネルビット長が記録半径によらずほぼ一定となるように、ZCAV方式でマークが記録された媒体は、本方式の再生専用DVDドライブで、そのまま再生することが可能である。すなわち、記録されたマークから生成されるデータの基準クロック周期T。'が、該ドライブの基準データクロックTrとほぼ一致するようにPLL

53

(PhaseLock Loop) 方式により回転同期制御することが可能であるから、多少の線速のゆらぎやチャネルビット長のゆらぎがあっても、再生回路でそのままデコードできるのである。

【0152】特に、全てのゾーンで最短マーク長が0.4μmでほぼ一定になるように記録されたEFMプラス変調データは、記録されたマークから生成される回転同期信号から、PLL制御によるCLV回転同期が達成される。同時に、周波数が25~27MHzの範囲にある基準データクロックTrが発生され、このクロックに基 10づいて、ゾーン間の遷移を意識することなく、CLV記録媒体として再生することができる。もちろん、基準データクロックがTr/2となるように回転同期が達成されれば、2倍速による再生が可能となる。このようなPLL方式による回転同期信号の発生回路等は、既に公知のDVDプレーヤーやDVD-ROMドライブでの方式をそのまま使用できる。

【0153】さて、本発明媒体は、反射率以外の全ての信号特性においてDVDとの再生互換性を確保することができる。このためには構内記録が望ましく、また、溝のプッシュプル信号が小さいのが好ましい。溝のプッシュプル信号が大きいと、再生時に使用するDPD法でのトラッキングサーボ信号が小さくなるからである。従って溝深さを、プッシュプル信号が最大となるλ/(8 n)より浅くする必要がある。なお、λは空気中での再生光波長、nは基板の屈折率である。しかし、記録時には通常、トラッキングサーボにプッシュプル信号を利用するので、小さすぎても好ましくない。

【0154】また、再生信号特性については、高いCN比を得るためには変調度Modが0.5以上であるのが好ましい。ただし、Modは(DC再生信号のエンベロープの振幅)/ (DC再生信号のエンベロープの上端値)とする。好ましい溝深さは $d=\lambda$ / (20n) $\sim\lambda$ / (10n) である。 λ / (20n) より浅すぎては、記録時のプッシュプル信号が小さくなりすぎてトラッキングサーボがかからず、 λ / (10n) より深くては再生時のトラッキングサーボが安定しない。例えば、記録再生波長が630 \sim 670nm程度、対物レンズの開口数NAが0.6 \sim 0.65では、溝深さは25 \sim 40nmの範囲であることが望ましい。

【0155】また、DVDと同程度の容量を確保するには、溝のピッチを $0.6\sim0.8\mu$ mとする。また、溝ピッチを 0.74μ mとすると、DVDとの互換性がとりやすい。溝幅は $0.25\sim0.5\mu$ mであることが望ましい。 0.25μ mより狭いとプッシュプル信号が小さくなりすぎてしまう。 0.5μ mより広いと溝間の幅が狭くなり基板の射出成形時に樹脂が入り込みにくく、溝形状の基板への正確な転写が困難になる。本発明媒体は、記録後に反射率が低下する。このような媒体において、溝内の反射率のほうを低くするためには、つまり、

記録後の構内の平均反射率をRGa、記録後の構間の平均反射率をRLaとして、RGa<RLaとするためには、溝幅が溝間幅より狭いことが望ましい。

【0156】例えばDVDと互換性をとるために、溝ピ ッチを 0. 74μmとすると、溝幅はその半分である 0. 37μmより狭いことが好ましい。一方、記録前の 溝内の平均反射率をRGb、記録前の溝間の平均反射率 をRLbとするとき、上記RGa<RLaさえ満足すれ ばRGb>RLbであってもよい場合には、溝幅を0. $4 \sim 0$. 5μ mとすることで、溝内に記録される非晶質 マークの幅を広げ、変調度を高めたり、ジッタを低減で きることがある。さて、これら溝には、未記録の特定ト ラックにアクセスするために、また、基板を一定線速度 で回転させる同期信号を得るために、周期的な変形を設 けることがある。一般的には、トラック横断方向に蛇行 したウォブル(wobble)が形成されることが多 い。すなわち、溝が一定周波数 f .。で蛇行していれば、 その周波数を検出することで、PLL方式により回転同 期用の信号が取り出せる。溝蛇行の振幅は、40~80 nm (peak-to-peak値) であることが望ま しい。40mm未満では振幅が小さすぎてSN比が悪く なるし、80mmを超えると、図6に示す記録信号のエ ンベロープの上下端がウォブル信号に由来する低周波成 分を多く含み、再生信号の歪みが大きくなってしまう。 ウォブルの周波数が、記録データの帯域に近い場合に は、その振幅は80nm以下であることが望ましい。 【0157】さらに、該蛇行周波数 f m を搬送波とし て、特定のアドレス情報に従って、周波数変調もしくは 位相変調された蛇行を形成すれば、これを再生すること でアドレス情報を取得できる。蛇行周波数 f m を一定と して溝蛇行を形成すれば、f.o.から生成された溝蛇行信 号の基準周期T。もしくはその倍数又は約数から、デー タ用の基準クロック信号Tを発生させることもできる。 通常、ウォブルの周期は、データの周波数成分より十分 に低周波又は高周波に設定し、データ信号成分との混合 を防止し、帯域フィルタ等で容易に分別できるように設 定される。特に、f.。がデータの基準クロック周期より 1~2桁程度低くすることは記録可能CD等でも実用化 されている。CLV方式に用いる媒体においては、PL L回転同期が達成されたのち、f. を1~2桁程度、倍 してデータ基準クロックを生成する。このような方法で 生成されたデータ基準クロックは、一般的に、回転同期 のゆらぎの影響 (f.o.の0.1~1%程度) から、デー タ基準クロック (周波数) と同じオーダーの揺らぎを伴 いやすい。これは、データの検出のためのウィンドーマ ージンを悪化させる。

【0158】そこで、溝蛇行信号とは別に、データ基準 クロックのゆらぎを補正するために、一定データ長毎 に、プリピットや振幅の大きい特殊なウォブルを挿入す ることも有効である。一方、f_n。がデータ基準クロック

周波数 (1/T) もしくはその100分1から100倍 の範囲であれば、回転同期達成後、とりだされたウォブ ル信号をもとに、そのままデータ基準クロックを発生し*

55

 $100/T \ge f_m \ge 1/(100T)$

【0160】とする。また、既に述べた2CAV法にお いては、基準クロック周期T。は、各ゾーンの溝蛇行の 基準周期Tw。の倍数もしくは約数として発生せしめる のが好ましい。すなわち、周波数 f .. をゾーンごとに変 更しながら、一定角速度で溝蛇行を形成することで、f 。として生成される基準クロックもしくはその逓倍数周 10 波数を、データ用の基準クロックT。として発生させる ことができる。この際に、溝のウォブルを、(5)式を 満たすような比較的高周波とすると、各ゾーンごとのデ ータ基準クロックの生成が容易になる。そして、ゾーン ごとに基準クロックT。を変化させ、可変パルス分割方 法をこの信号に同期させて発生させることができ、分割 された各パルスの位置精度やゆらぎが低減でき、好まし い。ZCAV方式のゾーン分割の一例として、溝の一周 を1ゾーンとすることが考えられる。このとき溝が、ゾ ーンによらず周期が一定のウォブルを有し、溝ピッチを 20 TP、蛇行周期をTw。とすると、近似的に

[0161]

【数20】 $2\pi \cdot TP = a \cdot Tw$ 。・v。 (ただし、aは自然数)

【0162】なる関係を満たすようにすると、周期Tw。が一定のウォブルが、全記録領域にわたって形成され、トラック一周だけ外周になるごとに、a個のウォブルが増加することになる。そして、Tw。が、基準クロック周期Tの整数倍となっていること、すなわちTw。=mT(mは自然数)となっていることは、Tw。から基準クロックを発生させる場合に、単純に整数分の1とすればよいので、基準クロック発生回路を簡略化でき望ましい。この場合、mは近似的に自然数でなくてもよく、±5%程度のずれは許容できる。

【0163】すなわち、TP=0. 74μ mに対して、voloremode voloremode voloremo

【0164】以上、本発明の適用例について述べたが、本発明は相変化媒体一般のマーク長記録における線速度依存性及び記録パワー依存性を改善するのに有効であり、書換え型DVDに限定されるものではない。例えば、波長350~500nmの青色レーザー光とNA=0.6以上の光学系を用いた、最短マーク長が0.3μm以下のマーク長変調記録を行う場合にも、本発明媒体50

* ても十分な精度が確保できる。すなわち、

[0159]

【数19】

(100T) (5)

及び記録方法は有効である。最短マーク長は、マークの安定性を考慮すれば10nm程度以上が好ましい。その場合、トラック横断方向の温度分布を平坦化することに留意する必要があり、第2保護層の膜厚を5~15nmと極めて薄くすることが有効である。波長350~450nmのレーザー光を用いる場合は、10nm以下とするのがより好ましい。

【0165】さらに、本発明媒体は、溝と溝間の両方をトラックとして記録を行う、いわゆるランド&グルーブ記録に適用してもよい。ランドとグルーブで同等の記録特性を満たさなければならない困難さはあるものの、溝幅が広いままトラックピッチを狭めやすく、高密度記録に適している。溝幅GWと溝間幅LWをともに0.2~0.4 μ mとすることで、高密度でありながら安定したトラッキングサーボ性能が得られる。また、GW/LW比が0.8以上1.2以下であれば、溝及び溝間双方の信号品質を同等に保てる。クロストークを低減するためには、溝深さd= λ /(7n)~ λ /(5n)又は λ /(3.5n)~ λ /(2.5n)とすることが望ましい。

[0166]

40

【実施例】以下に実施例を示すが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。以下の実施例では、基板は射出成形で作成した。基板は厚さ0.6 mmの射出成形されたポリカーボネート樹脂基板とし、特に断らない限り、溝ピッチ 0.74μ m、幅 0.34μ m、深さ30nmの溝をスパイラル上に形成したものを用いた。特に断らない限り、溝は線速3.5m/sにおいて、周波数140kHzのウォブルを有し、ウォブルの振幅は約60nm(peak-to-peak値)とした。

【0167】なお、溝形状は、U溝近似の光学回折法を用いて測定した。走査型電子顕微鏡や走査型プローブ顕微鏡で溝形状を実測しても良い。この場合、溝深さの半分の位置における溝幅を用いる。特に断らない限り、該基板上に、図5(a)に示すような4層構成を成膜後、その上に紫外線硬化樹脂からなる保護層をスピンコートによって設け、もう1枚同じ層構成を有する0.6mm厚基板と貼り合わせた。また、以下の実施例及び比較例においては、図5(a)における第1保護層を下部保護層、第2保護層を上部保護層と呼ぶこととする。

【0168】成膜直後の記録層は非晶質であり、長軸約90μm、短軸約1.3μmに集光した波長810~830nmのレーザー光ビームにより線速3.0から6.0m/sの範囲内で適当な線速度を選んで、初期化パワー500~700mWの光を照射して全面を溶融して再

結晶化させ初期(未記録)状態とした。各層組成は蛍光 X線分析、原子吸光分析、X線励起光電子分光法等を組 み合わせて確認した。記録層、保護層の膜密度は基板上 に数百nm程度に厚く成膜した時の、重量変化から求め た。膜厚は蛍光X線強度を触針計で測定した膜厚で校正 して用いた。反射層の面積抵抗率は4探針法抵抗計 {L oresta FP、(商品名)三菱油化(現ダイアイ ンスツルメント)社製}で測定した。抵抗測定は、絶縁 物であるガラスもしくはポリカーボネート樹脂基板上に 成膜した反射層、あるいは、図5の4層構成(紫外線硬 10 化樹脂保護コート前)成膜後、最上層となる反射層で測 定した。上部保護層が誘電体薄膜で絶縁物であるため、

4層構成であっても、反射層の面積抵抗率測定に影響は

ない。また、実質的に無限大の面積とみなせる、直径1

20mmのディスク基板形状のまま測定した。得られた

抵抗値Rを元に、以下の式で、面積抵抗率 ps及び体積

[0169]

抵抗率ρνを計算した。

【数21】
$$\rho$$
 s = F·R (6)

 $\rho \ \mathbf{v} = \rho \ \mathbf{s} \cdot \mathbf{t} \tag{7}$

【0170】ここで、tは膜厚、Fは測定する薄膜領域の形状で決まる補正係数であり、 $4.3\sim4.5$ の値をとる。ここでは、4.4とした。特に断らない限り、記録再生評価にはパルステック製DDU1000評価機を用いた。光ヘッドの波長は637nm、対物レンズの開口数NAは0.6もしくは0.63である。ビーム径はそれぞれ約 $0.90\mu m$ 及び約 $0.87\mu m$ である。なお、ビーム径は、ガウシアンビームでエネルギー強度がピーク強度 $01/e^2$ 以上となる領域に相当する。

【0171】記録は図10に示したパルス分割方法で、特に断らない限9 m = n - 1 とし、 α_i + β_{ii} = 1. 0 ($2 \le i \le m$) とした。P b はすべての線速度において再生パワーと同じ1. 0 mWで一定とした。P e $\angle P$ w は特に断らない限り、0. 5 で一定とした。P b を、0. $8 \sim 1$. 0 mWの間で一定とし、P w を変化させて変調度及びジッタを測定した。記録する信号は、D V D で用いられている8-16 変調(E F Mプラス変調)されたランダム信号とした、特に断らない限り最短マーク長は0. 4 μ m とした。また、特に断らない場合は、 μ 一トラックのみ記録した状態で測定をおこなったので、 μ クロストークの影響は入っていない。記録は、 μ D V D の標準線速度 μ 3. μ 5 m μ 8 を 1 倍速として、 μ 1 倍速、 μ 2 倍

速など様々な線速で行った。

【0172】再生は常に線速3.5m/sで行い、ジッ タはイコライザー通過後の再生信号を2値化した後に測 定した。なお、ジッタはエッジ・トゥ・クロックジッタ (edge-to clock jitter) を指し、測定値は基準クロッ ク周期Tに対する%で表示した。イコライザーの特性は 再生専用DVD規格に準拠した。基準クロック周期T= 38. 2nsec. (26. 16MHz) に対して概ね 10%未満(より好ましくは8%未満)のジッタと、5 0%以上の変調度、好ましくは60%以上の変調度が得 られることが好ましい。さらにまた、繰返しオーバーラ イト後のジッタ増加が少なく、少なくとも100回後、 好ましくは1000回後でも、Tに対して13%未満を 維持できることが望ましい。なお、再生専用DVDとの 互換性確保の立場からは650~660nmでの再生光 での測定が重要であるが、本発明において波長は、単に 集束光ビーム形状にわずかに影響するだけであり、再生 光学系を調整すれば、本発明で使用したような637n m光学系と同様のジッタが660nm光学系でも得られ ることが確認されている。

【0173】 (実施例1及び比較例1) 記録層として、 本発明に係るInGeSbTe系と従来公知のInAg SbTe四元系とを比較するために、AgとGeの組成 以外はほぼ厳密に記録層組成及び層構成をそろえた媒体 を表-1のように用意した。両記録層は、AgとGeを 置き換えた以外、組成はほとんど測定誤差の範囲内で十 分同等とみなせる範囲である。下部保護層の膜厚が異な っているのは、媒体の反射率Rtopが同じとなるよう に調整したためである。記録層の屈折率が微妙に違うせ いで、このような補正が必要なのであるが、記録層への 光の吸収効率を同じにして、再生光による熱ダメージの 影響を同じにして比較するためには必要な補正である。 記録層膜厚及び上部保護層膜厚が同じであるから、放熱 効果及び熱ダメージについては同等とみなせる。基板は 0. 6 mm厚のポリカーボネート樹脂で、溝ピッチ 0. 74μm、溝幅0.34μm、溝深さ27nm、ウォブ ル周波数140kHz (線速度3.5m/s)、ウォブ ル振幅60nm (peak-to-peak値) の溝が 形成されており、該溝内に記録を行った。

40 [0174]

30

【表1】

丧~ 1

		実施例 1	比較例(
. 記録層材料		In _{0.035} Ge _{0.055} Sb _{0.70} Te _{0.21}	l n _{0.04} A g _{0.05} S b _{0.69} T e _{0.22}		
S	b/Te	3. 3	3. 1		
	下保護層	6 8	7 4		
膜厚	記錄層	1 6	1 6		
(n m)	上保護層	2 0	2 0		
	反射層	2 5 0	2 5 0		
記録光学系		6 3 7 n m, NA = 0, 6 3			
記録パワー等		Pw = 13.5 mW, $Pe = 6.5 mW$, $Pb = 0.8 mW$			
記録がはスストラテシー		$\alpha_1 = 0.5$, $\alpha_c = 0.3$, $\beta_a = 0.5$			
R _{top} (%)		18.8	18.3		
変調度(%)		64.6	85.4		
シッタ (%)		6. 7~7. 0%	6. 9~7. 2%		

【0175】この2種類の媒体に対して、記録線速度 3. 5 m/s、T = 3.8. 2 tラス変調で記録を行ったところ、良好なオーバーライト 記録特性を示した。オーバーライト記録条件は、それぞ れのディスクの特性が必ずしもベストとなる条件ではな く、両方の特性が表-1に示すようにほぼ同等となるよ うな共通の条件で行った。すなわち、図10 (a) に示 すパルス分割方法において、m=n-1、 $\alpha_i+\beta_{in}$ =1.0 $(2 \le i \le m)$ 、 $\alpha_i = \alpha_i = -$ 定 $(2 \le i \le m)$ m) ≥ 1 , $\alpha_1 = 0.5$, $\alpha_2 = 0.3$, $\beta_1 = 0.5$ ξ L, Pw = 13. 5 mW, Pe = 6. 5 mW, Pb =O. 8mWとした。このように記録された信号に、再生 光を繰返し照射し、再生光安定性を調べた。所定の再生 光パワーPrで所定回数照射したのち、再生光パワーを 0. 5mWと十分低くしてジッタ等の測定を行った。結 果を図12に示す。実施例1の媒体は、再生光パワー1 mWでは10°回まで全く再生光による劣化を示さなか った。0.1mWずつパワーを上げると徐々に劣化が早 くなる程度である。

【0176】一方、比較例1の媒体は、再生光パワー1mW以上のすべての再生光において、最初の100~1000回までの間に急激にジッタが増加したのち徐々に40悪化する。全体としてジッタ値が高いが、初期のジッタ悪化が致命的である。比較例1においてはまた、再生光により変調度が低下し、100回程度の照射で10%程度低下して落ち着いた。初期はジッタが急増するため、変調度の低下は不均一に進行していると考えられる。実施例1及び比較例1の記録済媒体を、80℃/80%RHの環境下に放置して、加速試験を行ったところ、250時間後には実施例1のディスクの特性は、ほとんど全く変化していないのに対して、比較例1のディスクの記録信号は、ほぼ完全に消えていた。比較例1の組成の記50

録層材料では非晶質マークが極めて不安定なことがわかる。 【0177】このように実施例1のディスクにおいて

は、初期のオーバーライト記録特性とともに、耐再生光 安定性、経時安定性に優れている。これは、Sb゚゚ T easに過剰のSbを含む合金系において、Geの適量 の添加が非常に効果的であることを示している。実施例 1の媒体について、80℃/80%RHの環境下で加速 試験を行った。2000時間まで加速試験を実施した。 加速試験前に記録した信号のジッタの悪化は1%程度に 過ぎなかった。また、変調度は初期が64%であった が、2000時間加速試験後も61%と、ほとんど変化 しなかった。反射率もほとんど全く変化していなかっ た。2000時間後に未記録部に新たに記録を行った場 合のジッタの悪化は3%程度であったが、実用上全く支 障の無いレベルである。また、実施例1の媒体におい て、ジッタの記録パルス分割方法依存性を、m=n-1 及びm=n-2の場合について詳細に検討した。 【0178】図13は、線速3.5m/sにおいてそれ ぞれ (a) m=n-1、(b) m=n-2 で記録した場 合のジッタの、αι、α。依存性を示す等高線図であ る。また、図14は、線速7.0m/sにおいてそれぞ n(a) m=n-1、(b) m=n-2 で記録した場合 のジッタの、αι、αι依存性を示す等高線図である。 各図の測定に用いたPw、Pe、Pb及びβ。は各図の 上に示している。線速3.5m/sにおいては、m=n -1, m=n-2 いずれの場合にも、 $\alpha_1=0$. 7~ $0.8 \times \alpha_{c} = 0.35 \sim 0.40$ の近傍において、最 も低いジッタ(概ね7%以下)が得られているのがわか る。線速7. 0 m/s においては、m=n-1, m=n2いずれの場合にも、αι = 0.5付近、αι = 0. 40付近において、最も低いジッタが得られているのが

わかる。最小のジッタが得られる近傍の α_1 、 α_s に対しては、いずれの場合も $\Sigma\alpha_i$ < 0. 5 n α る条件を満たす。なお、本実施例では、線速 α 3. α 5 m α 5 m α 7. α 0 m α 5 いずれの場合にも、 α m α 1 の場合にも、 α 1 に対しても低ジッタが得られている。

【0179】さらに、上記実施例1の媒体を、NA=0. 63の評価機を用いて、表-2のように、記録パルス分割方法を変えて、ジッタの線速依存性を評価した。なお、基準クロック周期Tは線速に反比例させている。パルス分割方法は、m=n-1、 $\alpha_1+\beta_{1-1}=1$. 0*

* ($2 \le i \le m$)、 $\alpha_i = \alpha_c = -c$ ($2 \le i \le m$) としている。 Pw、Pb、Peは線速によらず一定とした。ここで、表-2のパルス分割方法では、全線速度において、 $\Sigma\alpha_i < 0$. 5 nが満たされている。 DV Dの標準線速の1倍速から2. 5 倍速程度まで良好なオーバーライト特性が得られた。本媒体は、記録領域を $3 \sim 4$ ゾーンに分割して、ゾーン毎にわずかに記録パルスストラジーを変更することで、CAV方式であっても、記録領域全域において良好なオーバーライト特性を示す。

【0180】 【表2】

表 - 2

線速度	α, /α, /β.	Pw/Pe (mW)	ジッタ (%)
1. 0× (3. 5m/s)	0. 6T/0. 35T/0. 5T	13. 5mW/7. 0mW	5, 95
1. 5× (5. 2m/s)	0. 4T/0. 35T/0. 5T	13. 5mW/7. OmW	6. 31
2. 0× (7. 0m/s)	0. 4T/0. 4T/0. 5T	13. 5mW/7. 0mW	7. 57
2. 4× (8. 4m/s)	0. 5T/0. 4T/0. 5T	13. OmW/7. OmW	8. 81

【0181】また、波長660nm、NA=0.65の評価機を用いて記録再生を行っても、同様の結果が得ら30れた。

【0182】 (実施例2) 基板上に、下部保護層 (ZnS) 50 (SiO2) 20 、記録層Geo.55 Sbo.75 Teo.22 、上部保護層 (ZnS) 50 (SiO2) 20 、反射層 Alo.995 Tao.00 5を、各層の膜厚を様々に変えて設けた。各層の膜厚を表-3に示す。すべての薄膜はスパッタ法で真空を解除せずに作成した。反射層の成膜は到達真空度2×10 Pa以下、Ar圧0.54Pa、成膜レート1.3nm/秒で行った。その体積抵抗率は55nΩ・m、面積抵抗率は0.28Ω/□であった。酸素、窒素等の不純物はX線励起光電子分光での検出感度以下で、全部併せてもほぼ1原子%未満であると見なせる。(ZnS) 50g/cm で、理論的バルク密度3.72g/cm

 3 の 9 4 % であった。また、記録層密度はバルク密度の 9 0 % であった。熱シミュレーションから見積もった保護層の熱伝導率は 3 . 5×10^{-4} p J / (μ m・K・n s e c) であった。

【0183】このようにして作成した媒体に、1倍速及び2倍速それぞれにおいて、図10(a)に示すパルス分割方法を、各媒体の層構成ごとに最適化して用い、記録(オーバーライト)を行った。そののち、初回、10回、100回オーバーライト後のジッタを測定した。測定には、記録再生ともに、波長637nm、NA=0.63の光学系を用いた。表-3に、各媒体の1倍速での最適パルス分割方法、ジッタ、Rtop、変調度をまとめた。

[0184]

【表3】

【0185】いずれも、1倍速で、最短マーク長0.4 μmのマーク長変調記録が行えており、大きな初期変調 度が得られている。上部保護層膜厚を20nmとする と、初期ジッタ、1000回オーバーライト後のジッ タ、ともに10%未満であった。上部保護層膜厚を30 nmとすると、初期のジッタは良好であるが、繰返しオ ーバーライトによるジッタ増加が若干多く、1000回 オーバーライト後は、ジッタが10~12%となった。 上部保護層膜厚を40mmとすると、初期ジッタが13 %以上となり、また、繰返しオーバーライトで急激に悪 化して20%以上となった。さらに、記録層膜厚を30 nmと厚くした実施例2(h2)は、初回記録ジッタが 13%以上あり、繰返しオーバーライトによるジッタの 悪化が著しかった。下部保護層膜厚を45mmとした実 施例2(i2)は、繰返しオーバーライト耐久性が悪か った。また、反射層の厚みが250nmのほうが200 nmよりも、いっそう良好なジッタが得られた。すなわ ち、このような高密度のマーク長記録においては、「超 急冷構造」とするのが好ましいことがわかる。

18

200

0.5 0.4

(I)

63

【0186】次に、実施例2(g1)の媒体の、ジッタの記録パワーPw依存性を評価した。パルス分割方法は、図10においてm=n-1とし、Pw=14mW、Pe/Pw=0.5、 β 。=0.5として、1倍速及び2倍速で記録した。そののち、 α 。及び α 。 $=\alpha$ 。(2 \leq $i \leq$ m)に対するジッタの依存性を評価した。2倍速では α 1 =0.5、 α 6 =0.4、 β 8 $=\beta$ 7 =0.5、Pw=14mWとし、1倍速では α 1 =0.7、 α 6 =0.3、 α 8 $=\beta$ 7 =0.5、Pw=14mWとした。このとき、2倍速では、 α 9 =0.30 =500

3) 0.33n (n=4) 0.34n (n=5)0. 38 n以下 (n=6~14) であった。1倍速で は、 $\sum \alpha_i = 0$. 33n (n=3)、0.33n (n= 4)、0.32n(n=5)、0.32n未満(n=6 ~14)であった。図15にその結果を示す。初回及び 10回オーバーライト後のジッタの記録パワー Pw依存 性、並びに、10回オーバーライト後の、反射率Rto p及び変調度Modの記録パワーPw依存性、を示し た。(a)は2倍速記録、(b)は1倍速記録の場合で ある。なお、Rtopは、図6でのItopに相当す る。また、図中、DOW (Direct Overwrite) とはオー バーライトのことを指す。次に、オーバーライト耐久性 を評価した。図16にその結果を示す。ジッタ、反射率 及び変調度について、それぞれオーバーライト1000 回後までの値を示した。(a)は2倍速記録、(b)は 1倍速記録の場合である。いずれの場合も、ジッタは、 10回程度までは漸増するが10回以降は安定化し、ジ ッタ、変調度、反射率ともに1000回までほとんど劣 40 化しなかった。

10.5

【0187】さらに、本媒体を、線速9m/sで、基準クロック周期を14.9nsecとした以外は上記2倍速(線速7m/s)と同じパルス分割方法で、Pw=14mWとしてオーバーライトを行った。消去比は30dB以上の十分な値が得られた。また、ジッタも11%未満と良好であった。実施例2(g1)の媒体については、線速3 \sim 8m/sの範囲において、Pw=14mW、Pb=1mW、Pe/Pw=0.5、 β = 0.5 で一定で、 α ら α のみを変化させることで良好なジッタが得られた。すなわち、線速3 \sim 5m/sにかけて

は、 $\alpha_1 = 0$. 7、 $\alpha_c = 0$. 35、線速 $5 \sim 7$ m/s にかけては、 $\alpha_1 = 0$. 65、 $\alpha_c = 0$. 4、線速 $7 \sim 8$ m/sにかけては $\alpha_1 = 0$. 55、 $\alpha_c = 0$. 45、 というように少なくとも 3 段階に変化させれば、概ね9 %未満の良好なジッタが得られた。より細かく、1 m/s 刻みで、 α_1 と α_c を変化させれば、各線速度においてより良好なジッタが得られると考えられる。なお、P w= $11 \sim 14$ mWにおいて、Pe/Pwが0. $4 \sim 0$. 5 で最良のジッタが得られた。また、Pbが1. 5 mWを越えるとジッタが急激に悪化した。ここで、Pe/Pw = 0. 5 としてPb 依存性を調べたところ、Pbが1. 0 mW未満なら、ほぼ最良のジッタが得られた。すなわち、Pb/Peは0. 2 未満が好ましい。

【0188】次に、上部保護層膜厚が20mmの実施例 2 (g1) と、40 n m の実施例2 (d2) を比較す る。両媒体に対して、記録マーク長依存性を、1倍速に おいて下記のように測定した。NA=0.6の光学系を 用い、EFMプラス変調において最短マークである3T マークの長さを、0.5μmから短縮していったとき の、ジッタのマーク長依存性を評価した。記録線速は 3. 5 m/s で一定であり、パルス分割方法も上記のも ので一定とし、基準クロック周期を変化させてマーク長 を変化させた。ただし、最短マーク長が O. 46 μ m以 上の場合は、装置上の制約から、再生速度3.5m/s ではCLV制御が困難になるため、再生速度を5m/s とした。なお、最短マーク長 0. 4 μ m が、再生専用 D VD規格に対応する。図17にその結果を示す。(a) は実施例2 (g1) の媒体、(b) は実施例2 (d2) の媒体である。

【0189】実施例2 (g1) の媒体は、最短マーク長 0.38μm程度まで、ジッタが13%未満で使用可能 であることがわかる。なお、NA=0.63の光学系を 用いると、約2%程度のジッタ低減が可能であった。ま た、再生時のイコライザーを最適化するとやはり2%程 度のジッタ低減が可能であった。これに加えてNA= 0.65の光学系を使用すれば、0.35μmでも十分 良好なジッタが得られると考えられる。実施例2(d 2) の媒体は、マーク長0. 45 µ m以上では概ね問題 のないジッタが得られているが、0.45μm未満で急 激にジッタが増加し、マーク長0.40μmではジッタ 13%以上となり使用不可能となった。次に、いわゆる チルトマージンを評価するため、実施例2 (g1)の媒 体に、EFMプラス変調されたランダムパターン信号を 複数トラックにわたって記録後、基板を再生レーザー光 の光軸に対して意図的に傾けて、再生時のジッタの変化 を測定した。記録再生の光学系はNA=0.6、記録線

速は1倍速又は2倍速、いずれも10回オーバーライト後の再生である。図18に測定結果を示した。チルトマージンは、ラジアル方向で±0.7~0.8度、円周方向で±0.5~0.6度であり、通常のドライブにおいて問題のないレベルであった。

【0190】<加速試験>実施例2(g1)の媒体の一 部のトラックに、Pw=13mWとして、上記最適パル ス分割方法を用い、EFMプラス変調されたランダムパ ターンを記録し、ジッタを測定した。そののち、本媒体 を、80℃/80%RHの高温高湿下で加速試験を行っ た。加速試験500時間後及び1000時間後に、本ト ラックのジッタを再度測定したところ、1000時間後 に1%程度悪化したのみであった。また、加速試験10 00時間後に、他のトラックに、上記と同一条件でラン ダムパターンを記録しジッタを測定したところ、2%程 度の悪化が見られたが、この程度であれば実用上問題は ない。また、1倍速及び2倍速で同様に記録を行い、8 0℃/80% RHの高温高湿下で1000時間の加速試 験前後での変調度を評価した。1倍速では、初期変調度 が61%、加速試験後変調度が58%であった。2倍速 では、初期変調度が60%、加速試験後変調度が58% であった。

<対再生光安定性>実施例2(g1)の媒体に対し、再生光を、パワーを1.2 mWまで上げて照射したが、10分程度では全く劣化しなかった。次にパワーを1.0 mWとして、再生光を100万回まで繰返し照射したが、ジッタの増加は2%未満であった。

【0191】(実施例3)記録層組成を $Ge_{0.05}$ Sb $_{0.11}$ Te $_{0.24}$ とした以外は実施例2と同様の層構成として、媒体を作成した。各層の膜厚及び評価結果をを表ー4に示す。測定には、NA=0. 63 の光学系を使用した。表-3 と同様に、それぞれの層構成で α_1 、 α_2 、 α_3 を最適化し、かつ、Pw、Pe もジッタが最低となるよう設定してジッタを評価した。いずれも、1倍速で、最短マーク長0. 4μ mのマーク長変調記録が行えており、大きな初期変調度が得られている。実施例3(a)については実施例2(a 1)と同様、記録線速が1倍速と2倍速では良好な特性が得られたが、9m/sでは実施例2(a 1)より1~2%ジッタが高めであった。また、上保護層膜厚が30nmである実施例3(a)~(f)では、ジッタ10%未満が得られ、10

(a) \sim (f) では、ジッタ10%未満が得られ、100回オーバーライト後も13%未満であった。上保護層膜厚が40nmと厚い実施例3(g) \sim (i)では、ジッタは13%より大きい値しか得られなかった。

[0192]

【表4】

40

我-4

68

	下部 保護層	記錄제	上部保護層	反射層	記錄/	・ルスス	・ラテジ	₽₩	Pe	Rtop	変異度	初回記録 ジッタ	10回 00歳	100回 DOW 後ジッタ
実施列3	(mn)	(nm)	(nm)	(pm)	αl	аc	₿n-1	(mW)	(e#)	(%)	(%)	(X ()	(%)	(%)
(8)	64	18	20	200	0.4	0. 4	0. 4	14	7	17	61	8.7	9. 3	9.2
(b)	64	18	20	200	0.4	0. 4	0. 4	14	7	18	60	8. 9	9	9
.(c)	64	20	20	200 .	0.5	0. 4	0.4	14	7	18	62	7. 9	8.8	9. 1
(d)	64	16	30	200	0.3	0. 35	0. 5	11.5	5.7	15	62	8	9. 3	8.7
(e)	64	18	30	200	0.3	0. 35	0. B	12	6	16	62	8.4	9. 6	10.6
(r)	64	20	30	200	0.3	0. 35	0. 6	12.5	6. 2	18	59	8.1	10. 4	11.1
(9)	64	18	40	200	0. 3	0. 25	0.9	11	5. 5	12	55	>13	>13	>13
(K)	84	18	40	200	0. 3	0. 25	1. 3	12	6.	14	52	>13	>13	>13
(3)	64	20	40	200	0. 3	0. 25	1. 3	12	6	14.5	51	>13	>13	>13

【0193】 (実施例4) 層構成は、下部保護層 (Zn S) 80 (SiO2) 20 を膜厚215nm、記録層Ge 0.05 Sbo.69 Teo.26 を18nm、上部保護層 (Zn S) 80 (SiO2) 20 を18nm、反射層Alo.995 T aooo を200nmとした。本記録層組成は、線速3 ~5 m/s での記録で良好な特性が得られるもので、い わゆる1倍速用である。しかし、過剰Sb量が実施例 2、3よりわずかに少ないため、経時安定性に優れてお り、記録された情報の保存安定性や繰返し再生による劣 化、すなわち再生光耐久性を重視するには好ましい。以 下はNA=0.6の光学系で評価した。最適パルス分割 方法の決定は以下のように行った。記録線速3.5m/ sにおいて、Pw=13mW、Pe/Pw=0.5と し、図10において β 。=0.5で一定として α 1、 α 2 。を変化させて最小のジッタが得られるパルス分割方法 を選んだ。図19に、10回オーバーライト後のジッタ のα、及びα、依存性を、ジッターの等高線図として示 す。 $\alpha_1 = 0$. 4~0. 8、 $\alpha_1 = 0$. 3~0. 35と することでほぼ最良のジッタが得られたので、それを基 本とし、 $\alpha_1 = 0.6$ 、 $\alpha_2 = 0.35$ を選択した。こ のとき、 $\Sigma \alpha_i = 0$. 32n (n=3)、0.33n (n=4)、0.3n(n=5)、0.35n未満(n =6~14) であった。変調度は65%と、再生専用D VDに比べても遜色ない値であった。Rtopは23% 程度であるが、実際上15%以上であれば、既存の再生 専用ドライブでも再生が可能であると考えられる。そこ で、本発明記録媒体にPw=12.5mW、線速3.5 m/sにて画像データを記録し、市販の再生専用DVD プレーヤーで再生を試みたところ、フォーカスサーボ、 トラッキングサーボ信号、ジッタは通常の再生専用DV Dと同等の特性が得られた。

【0194】 <繰返しオーバーライト耐久性>図20 し、ジッタを測定した。そののち、本媒体を、80% に、Pw=12.5mWにおける、ジッタ、Rtop、 80% RHの高温高湿下で加速試験を行った。加速試験変調度の繰返しオーバーライト回数依存性を示した。150.500時間後に、本トラックのジッタを再度測定したと

000回以上のオーバーライト後も、十分に安定な特性 を示している。

【0195】<加速試験>本媒体の一部のトラックに、Pw=13mWとして、上記最適パルス分割方法を用い、EFMプラス変調されたランダムパターンを記録し、ジッタを測定した。そののち、本媒体を、80℃/80%RHの高温高湿下で加速試験を行った。加速試験500時間後及び1000時間後に、本トラックのジッタを再度測定したところ、1000時間後に0.5%未満悪化したのみであった。また、変調度は初期が65%であり、加速試験後は63%であった。また、加速試験1000時間後に、他のトラックに、上記と同一条件でランダムパターンを記録しジッタを測定したところ、1%程度の悪化が見られたが、この程度であれば実用上問題はない。

【0196】<対再生光安定性>本媒体に対し、再生光を、パワーを1.3mWまで上げて照射したが、10分程度では全く劣化しなかった。次にパワーを1.0mWとして、再生光を100万回まで繰返し照射したが、ジッタの増加は1%未満であった。

【0197】 (実施例5) 実施例2 (a1) の層構成において記録層を $Ge_{0.05}$ Sb $_{0.75}$ Te $_{0.20}$ とした。評価はNA=0.6の光学系で行った。 α_1 =0.4、 α_2 =0.3、 β_2 =0.5、Pw=14mW、Pe/Pw=0.5において最良のジッタが得られた。初期変調度も十分に大きかった。10回オーバーライト後のジッタは10%をぎりぎりきり、1000回後も13%未満が維持された。

【0198】<加速試験>本媒体の一部のトラックに、Pw=14mWとして、上記最適パルス分割方法を用い、EFMプラス変調されたランダムパターンを記録し、ジッタを測定した。そののち、本媒体を、80℃/80%RHの高温高湿下で加速試験を行った。加速試験500時間後に、本トラックのジッタを再度測定したと

40

ころ、2%程度悪化したのみであった。また、加速試験 500時間後に、他のトラックに、上記と同一条件でランダムパターンを記録しジッタを測定したところ、3% 程度の悪化が見られたが、この程度であれば実用上問題 はない。

69

【0199】 <対再生光安定性 > 本媒体に対し、再生光を、パワーを1.0 mWまで上げて照射したが、10分程度では全く劣化しなかった。次にパワーを1.0 mWとして、再生光を100万回まで繰返し照射したが、ジッタの増加は3%未満であり、13%未満が維持された。

【0200】 (実施例6) 実施例4の層構成において、記録層をAgas Geas Sbas Teas とした。NA=0.6の光学系で評価した。線速度3.5 m/sにおいて、ジッタのパルス分割方法依存性 (α ,及び α ,)をPw=13mW、Pe/Pw=0.5、m=n-1、 β 。=0.5で測定したところ、図21(a)に示す等高線図のようになった。 α 1=0.6、 α 2=0.35がほぼ最適であった。この場合、 α 4=0.32n(n=3)、0.33n(n=4)、0.33n(n=5)、0.35n未満 (n=6~14) であった。

【0201】図21(b)に、初回、10回、1000 回オーバーライト後のジッタのパワー依存性を、図21 (c) に、10回オーバーライト後のRtop及び変調 度のパワー依存性を示した。1000回オーバーライト 後まで広い記録パワーの範囲において、良好なジッタが 維持され、また、Rtop18%、変調度60%以上が 達成できた。図22には、Pw=13mWにおけるジッ タ、R t o p、変調度の10000回オーバーライト後 の変化まで示した。ジッタが1%程度初期に増加する他 は、全く劣化がなかった。また、実施例1と同様の方法 で、ジッタの最短マーク長依存性を測定した結果を図2 3に示す。最短マーク長0.38μmでジッタは10% 未満と極めて良好であった。なお、本媒体に対して、m =n-2としたパルス分割方法についても評価を行った ところ、 $\alpha_1 = 1.0$ 、 $\alpha_2 = 0.5$ 、 $\beta_2 = 0.5$ に おいて図21と同様な特性が得られた。n=3で $\Sigma \alpha$ = 0. 48 n, $n = 4 \, \text{τ} \, \Sigma \, \alpha_i = 0$. 48 n, $n ≥ 5 \, \text{τ}$ $\Sigma \alpha_i = 0$. 46 n \sim 0. 47 n σ o σ o σ .

【0202】 (比較例2) 実施例6の層構成において、記録層を $Ag_{0.05}$ Inom Sbow Team とした。線速度3.5m/s において、Pw=13mW、Pe/P w=0.5、 $\beta_*=0.5$ として、ジッタのパルス分割方法依存性を評価したところ、図24(a) に示す等高線図が得られた。 $\alpha_1=1.0$ 、 $\alpha_r=0.5$ が最適であり、この場合、 $\Sigma\alpha_r$ はれによらず0.5mで一定であった。記録パワー依存性及び1000回後までの繰返しオーバーライト特性を図24(b),(c)に示した。初回記録のジッタ及びパワーマージンは実施例5よ50

り良好であったが、繰返しオーバーライトにより劣化し、1000回後にはむしろ、より悪めのジッタとなった。さらに再生光パワーを $1\,\mathrm{mW}$ まであげたところ、 $5\,\mathrm{分程度}$ でジッタが悪化し、十数%まで増加した。この差は $0.5\sim1\,\mathrm{mW}$ の記録感度差では説明がつかない。再生光劣化の主原因は $50\sim100\,\mathrm{C}$ 程度に温度が上昇するためであり、本発明の $G\,\mathrm{e}$ 添加が非晶質マークの熱安定性改善に効果的であることがわかる。

【0203】(比較例3)層構成を、(2nS)s (S iO2) 20 下部保護層を膜厚90nm、Ge2 Sb2 T es 記録層を21nm、(ZnS) so (SiO₂) 20 上 部保護層を23nm、Ala.995 T a 0,005 反射層を2 00nmとした。記録に際しては、図10(a)に示す パルス分割方法を基本とし、各マーク長、線速において 最良のジッタが得られるように微調整を行った。この媒 体に対しては、図25に示すように、 $\alpha_1 = \alpha_0 = \alpha_0$ $=0.3\sim0.4$ で一定で、 β 。=1.0としたストラ テジーで概ね最良のジッタが得られた。また、Pw=1 $3 \, \text{mW}$, $P \, \text{e} / P \, \text{w} = 0$. 4 ($P \, \text{e} = 5 \, \text{mW}$), $P \, \text{b} =$ 2. 0 mW が最適記録パワーであり、<math>P b / P e = 0. 4と高めになっているが、これは、本比較例の記録層で は図9におけるTLをある程度高めに維持する必要があ るためである。Pbが1mW未満でもジッタは悪いが、 Pbが3mW以上でもやはりジッタは悪化した。このパ ルス分割方法をベースとし、さらに、マーク長に応じて α。に対して0.02程度の精密なパルス幅調整まで行 い、実施例2と同様に、マーク長依存性を測定した。結 果を図26(a)に示す。また、オーバーライト時の線 速依存性を測定した。結果を図26 (b) に示す。線速 依存性は、線速に応じて基準クロック周期を変更し、最 短マーク長が 0. 4μmになるようにし、再生は常に 3. 5 m/s で行った。また、線速依存性については、 10回オーバーライト後のジッタと、その後DC消去し た後に1回オーバーライト記録を行った場合のジッタと を載せた。図26(a)に示すとおり、最短マーク長 0. 4μmでジッタ10%であり、より短くなると急激 にジッタが悪化した。また、図26(b)に示すとお り、記録線速5m/s以上でジッタが悪化している。し かし、一旦DC消去した後の記録ではジッタが2~3% 以上低下している。このことから、いわゆる結晶状態と 非晶質状態の吸収率差による温度上昇の不均一により、 消去不良もしくは非晶質マークの形状の歪みが生じ、ジ ッタが悪化していると考えられる。

【0204】なお、線速7m/sでオーバーライト後のジッタは20%以上であったが、DC消去後の記録では15%程度になった。従って、高線速時におけるジッタが高くなるのは、適切なパルス分割方法が選択されていなかったからではないと考えられる。本記録層は、もともと、粗大グレインがあるためジッタが高いが、それに加えて、線速5m/s以上では、オーバーライト時に以

30

40

前のマークの消去が不十分になり、DC消去後記録とのジッタとの差として、その影響が明確に現れる。なお、前述の実施例2(g1)の媒体に7m/sでオーバーライトした場合と、DC消去後記録した場合の、ジッタの差は0.5%未満であった。Ge2 Sb2 TesのようなGeTe-Sb2 Tes 擬似二元合金記録層を用いた記録媒体の場合、保護層/記録層/保護層/反射層からなる4層構成では、5~6m/s以上の高線速では、上記のようにDC消去後記録は問題ないがオーバーライト時にはジッタが悪化する。このため、ジッタ低減のため10に、さらに光吸収層などを追加して吸収率補正をするなどの対応が必要である。

71

【0205】(比較例4) 実施例2(g1) において記録層をGeors Sbord Teora とした。初期結晶化が非常に困難で、複数回初期化ビームを照射してようやく初期化し、オーバーライトしてジッタを測定したが、パルス分割方法を図10の範囲内でどのように変更しても13%以下のジッタは得られなかった。また、繰返しオーバーライトしていくと、10回から100回までの間でジッタが数%増加した。

【0206】 (比較例5) 実施例2 (g1) の層構成において、記録層を $Ge_{0.05}$ Sb_{0.00} Te_{0.15} とした。 7 m/sにおいて $\alpha_1 = 0$. 4、 $\alpha_2 = 0$. 3、 $\beta_3 = 0$. 5、Pw=14mW, Pe/Pw=0. 5 でほぼ最良のジッタが得られたが、ジッタは10回オーバーライト後で11%をぎりぎりきる程度であり、1000回後には13%以上となってしまった。

【0207】<加速試験>本媒体の一部のトラックに、Pw=14mWとして、上記最適パルス分割方法を用い、EFMプラス変調されたランダムパターンを記録し、ジッタを測定した。そののち、本媒体を、80℃/80%RHの高温高湿下で加速試験を行った。加速試験500時間後に、本トラックのジッタを再度測定したところ、3%程度悪化し、13%以上となった。また、加速試験500時間後に、他のトラックに、上記と同一条件でランダムパターンを記録しジッタを測定したところ、5%程度の悪化が見られ、劣化が早かった。

【0208】<対再生光安定性>本媒体に対し、再生光を、パワーを1.0mWまで上げて照射したところ、10分後にジッタが3%増加し、非常に不安定であった。また、変調度が低下しマークが消える傾向があった。

【0209】 (実施例7) 実施例2 (a1) の媒体に対

して、1倍速(線速度3.5m/s、基準クロック周期 T=38. 2nsec)から2. 25倍速(7. 9m/ s, T=17 n s e c) において、 α , $T=\tau$, =19 nsec、α。T=τ。=11nsecですべての線速 において一定とし、Tのみを線速に反比例させてEFM プラス信号を記録した。また、 $\alpha_i + \beta_{ii} = 1.0$ で 一定となるβ: を決定した。なお、最終のオフパルス区 間β。のみを、線速が遅いほど長くなるよう変化させ た。このようなパルス分割方法では、図11のゲート発 生のタイミングの説明図において、基準クロック周期T に同期させて(一定の遅延を付加することはありう る)、t₁ = 19nsecの固定長パルス一個 (Gat e1) と τ c=11nsecの固定長パルスをn-2個 (Gate2) 発生させれば良く、さらに最終オフパル ス長を決めるGate3のみ線速に応じて変化させれば 良く、パルス発生回路を簡略化でき好ましい。さらに本 実施例においては、記録パワーPw=13.5mW、P $e = 5 \, \text{mW}$ 、Pb = 0. $5 \, \text{mW}$ で一定としているため、 パルス発生回路は極めて簡便化できる。ここで、線速が $5 \,\mathrm{m/s}$ 以下では、 $\Sigma \,\alpha_i < 0$. $47 \,\mathrm{n}$ が満足されてい るため、熱ダメージは十分抑制されている。表-5に、 各線速においてβ. を変化させた場合の、ジッタの値を まとめた。表中vは基準速度3.5m/sを表す。ピッ クアップの波長は637nm、NA=0.63である。 ジッタの値自体は実施例2のように、パルス分割方法を より柔軟に可変とした場合にくらべ、若干悪い値となる が、ほぼ10%未満の値が、1倍速から2.25倍速ま で得られている。ここで、2倍速で β "。=0.3、1 倍速で $\beta^L = 0.6$ (四角で囲まれた点) として、 β ■ を線速に反比例させて変化させれば、1倍速から2倍 速の各線速で10%未満のジッタが得られることがわか る。さらに、本実施例においては、β. のマージンは少 ないものの β 。=0.2として一定にしても、1倍速か ら2.25倍速まで10%未満のジッタが得られる。こ のようにして、線速によって可変できるパルス発生回路 を簡易化できる。また、あらかじめ記録媒体上に、凹凸 ピットもしくは変調された溝蛇行信号により、Pb、P e/Pw, Pw, το、το、(β , β , β ,) を記 載すれば最適な記録条件がオーバーライト時の線速度に 応じて自動的に決定できる。

[0210]

【表 5】

	ジッタ (%)											
β m	2. 25倍速	2. 0倍速	1. 5倍速	1 倍速								
0	10.2	11. 9	14.8	18.4								
0. 1	9. 7	10.6	11.4	12.5								
0. 2	9.8	8. 9	9. 0	10.0								
0. 3	11.2	9. 5	8.4	8. 9								
0. 4	12.5	10.3	8. 2	8. 7								
0. 5	13.7	11.1	8. 3	8. 7								
0.6	> 1 3	> 1 3	8. 7	8. 7								
0. 7	> 1 3	> 1 3	> 1 3	9.5								

【0211】 (実施例8) 層構成を、下部保護層 (Zn S) 80 (SiO₂) 20 を膜厚215nm、記録層Ge a.ss Sba.ss Tea.zs を19nm、上部保護層 (Zn S) 80 (SiO₂) 20 を20nm、反射層A 10.995 を200nmとした。線速3.5m/sで、パ ルス分割方法を α , = 0.5、 α , = 0.35、 β , = 0. 5, $Pw = 1.1 \, mW$, Pe = 6. $0 \, mW$, Pb =0. 5mWとし、基準クロック周期Tを変化させて最短 マーク長 (3Tマーク長) を0. 4μmから0. 25μ mまで変化させて記録を行った。3Tマークのマーク長 が0. 4μ mのときのT=38. 2nsec、0. 2μ mのときのT=19.1nsecである。記録レーザー 波長は637nm、NA=0.63である。この集束レ ーザー光はガウシアン分布を有しているために、中心部 の高温部分だけを利用して、光学的分解能以上に高密度 に記録することが可能である。記録部分を波長432n m、NA=0.6、パワー0.5mWである青色レーザ 一光で再生した。このレーザー光は波長約860nmの レーザー光から非線形光学効果により発生されたもので ある。この層構成では、432nmにおいても変調度5 0%以上という大きな変調度が得られた。さらに、図2 8に、記録に用いた637nm, NA=0.63の光学 系で再生した場合と、432nm、NA=0.6の光学 系で再生した場合のジッタを、最短マーク長依存性とし て示した。測定においてはイコライザーの設定値を各測 定点において可能な限り最適化している。この記録媒体 では、青色レーザー光再生では、最短マーク長0.3μ mでも13%未満の良好なジッタが得られていることが わかる。

【0212】 (比較例6) 実施例2 (a1) の層構成に おいて、記録層をGeoos Sbook Teoon とした。波 長637nm、NA=0.63の光学系で記録評価を行 50

った。線速3.5m/sにおいて、m=n-1, $\alpha_1=$ 0. 4, $\alpha_1 = 0$. 4, $\beta_2 = 0$. 4, Pb = 0. 5 m W, Pe=4. 5mWで一定として、Pwのみを変化さ せて10回目までオーバーライト記録を行った。このと きのジッタの記録パワー依存性を図27(a)に示す。 図中、1 writeとは未記録ディスクの初回記録を、 1DOWとは1回目のオーバーライトを、10DOWと は10回目のオーバーライトを指す。次に、Pw=8. 5mWで一定として、Peのみを変化させて10回めま でオーバーライト記録を行った。このときのジッタの消 去パワー依存性を図27(b)に示す。いずれの場合 も、初回記録(1write)では良好なジッタ得られ るが1回でもオーバーライトするとジッタは急激に悪化 した。本比較例における記録層組成は、図3において直 線AよりTeリッチな組成であり、結晶化速度が遅いた めに十分な消去比が得られず、よって十分なオーバーラ イト特性が得られなかったと考えられる。

【0213】 (実施例9及び比較例7) 実施例2 (a 1) の層構成において、表-6に示すように記録層組成 を変化させた。Geos Sbon Teoz ターゲットと GeとをコスパッタすることによりGe量を変化させた ものである。波長637nm、NA=0.63の光学系 を用い、m=n-1、Pb=0. 5mW、 β 。=0. 5として、αι、αι、Pw, Peを変化させて10回オ ーバーライト後のジッタが最小となる条件を探した。各 記録層組成で得られた最小ジッタは表-6のようであっ た。Ge添加量が増えるにつれジッタが増加し、Geが 10原子%以上だと、2倍速でのジッタが14%と非常 に高くなってしまった。なお、本媒体を80℃80%R Hの条件下、加速試験を行ったところ、実施例9 (a) に比べて実施例9(b)、(c)が若干、良好であっ

た。すなわち、加速試験2000時間後に、加速試験前

に記録した信号を読み出したところ、実施例9(a)~(c)のいずれの場合においても、ジッタは1%程度悪化しているのみであった。また、実施例9(a)~

75

(c) の初期変調度は61~63%であり、2000時間の加速試験後も58~59%の変調度が得られた。反*

*射率もほとんど全く変化していなかった。特に、実施例 9 (b)、(c)では0.5%以内の増加であった。

[0214]

【表 6】

表-6

<u> </u>											
	記錄線速 (m/s)	αι	αс	Рw	Рe	最小 ジッタ (%)					
実施例?(a)	3, 5	0.7	0.35	13.5	6.0	6.0					
Ge _{0.05} Sb _{0.78} Te _{0.22}	7. 0	0.5	0.4	13.5	7. 0	8.1					
実施例 9 (b)	3. 5	0.6	0.35	13.5	6.5	6.2					
G e _{0.067} S b _{0.717} T e _{0.216}	7. 0	0.4	0.4	13.0	6. 5	8. 2					
実施例9(c)	3. 5	0.4	0.3	13.5	6. 5	6.6					
Ge _{0.098} Sb _{0.693} Te _{0.209}	7. 0	0.3	0.3	14.0	6. 5	9.9					
比較例 7	3. 5 ⁻	0.4	0.3	13.0	6.5	8. 1					
Ge _{0.115} Sb _{0.68} Te _{0.205}	7. 0	0.3	0.3	14.0	8.5	14.1					

【0215】次に、Geass Sban Tean 9-ゲットと Taとをコスパッタすることにより、 Taを添加した。その結果、<math>GeSbTeに対して Taを $1\sim2$ 原子%添加したときに、最良のジッタが得られた。

%添加したときに、最良のジッタが得られた。 【0216】 (実施例10及び比較例8) 実施例2 (g 1) の層構成において、記録層を In を添加したGeS bTeとした。InはGeSbTeターゲットにInS bTeをコスパッタして添加したものである。各記録層 組成は、実施例10 (a) がGeo.65 Sbo.4 T e 0.21 、実施例10(b)がIn 0.023 G e 0.048 Sb Teo.21 、実施例10(c)がIno.053 S b o. 688 T e 0.215 、比較例8がIn。ュis である。それぞれの媒体 e o. o41 Sb o. 617 T e 0.224 のジッタのパワー依存性を評価した結果を図29 (a) (b) (c) (d) に示した。上段は記録線速3.5 m /sの場合、下段は同7.0m/sの場合である。用い た光学系はいずれも637nm、NA=. 63である。 線速3. 5 m/s の場合は $\alpha_1 = 0$. 6、 $\alpha_2 = 0$. 35、 β 。=0.5 とし、7.0 m/s の場合は α 1 = 0. 4、 α_{i} = 0. 4、 β_{\bullet} = 0. 5 と し た。 P b = 0. 5mWで一定とした。Peは2通りの値で一定と し、Pwのみ変化させてジッタのPw依存性を測定し た。 In量が2~5原子%程度の添加でPwマージンが 大幅に改善された。しかし、10原子%を越すと、添加 しない場合よりかえってジッタが悪化した。また、オー バーライト1000回後のジッタは、実施例10(a) ~(c)では、両線速ともに10原子%未満であった が、比較例8では両線速ともに13%より高くなった。

【0217】 <加速試験>実施例10(b) の媒体について、80℃/80%RHの環境下で加速試験を行っ

た。2000時間まで加速試験を実施した。加速試験前に記録した信号のジッタの悪化は1%程度に過ぎなかった。また、初期変調度は61%であり、2000時間の加速試験後も57%の変調度が得られた。反射率もほとんど全く変化していなかった。2000時間後に未記録部に新たに記録を行った場合のジッタの悪化は3%程度であったが、実用上全く支障の無いレベルである。

【0218】 (実施例11) 実施例2 (g1) の層構成において、記録層を $I_{n.00}$ Ge. $_{0.00}$ Sb $_{0.0}$ Te $_{0.01}$ としたディスクを、表 $_{0.00}$ 7の溝形状を有するポリカーボネート樹脂基板上に成膜した。いずれも溝ピッチは $_{0.00}$ 74 $_{0.00}$ mである。

[0219]

【表7】

40

	グループ深さ (nm)	グループ幅 (μm)
実施例11 (a)	2 7	0. 27
. (ъ)	2 7	0.33
(c)	2 7	0. 42
(d)	3 5	0. 27
(e)	3 5	0.33
(f)	3 5	0.42
(9)	. 35	0. 23
(h)	4 2	0. 27
(3)	4 2	0.33
(3)	4 2	0.42
(报)	1 8	0. 27

【0220】ウォブルの変調方式としては、搬送波の周 期T, が基準データクロック周期T=38.2ナノ秒の 32倍である、2値位相変調とした。ここで位相変調ウ ォブルとは、図30に示すように、デジタルデータ信号 の0又は1に対応して、ウォブル波の位相をπだけ、ず らすものである。すなわち、周波数 f = 1/T = 1/ (32T) の無変調搬送波(余弦波もしくは正弦波) が、アドレス用のデジタルデータの0から1、あるいは 1から0の切り替えで、ちょうど位相πだけずれる。デ ジタルデータ0、1の切り替え周期T。はT. より低周 波で、T。はT,の整数分の1になっているので、位相 がπシフトしても、ウォブル波形は連続的に変化してい る。本変調方法の好ましい点は、ATIP (Absolute T ime in Pregroove) に用いられる周波数 (FM) 変調と 異なり、蛇行周波数が一定であり、かつ周期が32Tと いう高周波で変調しているために、ウォブルのクロック を参照してディスクの回転同期を確立するとともに、ウ ォブルのクロックに同期して直接データクロックを生成 位相を変化させるには、例えば図31にあるような、リング変調器を用いる。デジタルデータは、0、1に対応して正負の電圧±Vを印可する。スタンパ原盤作成時に、フォトレジスト露光用のレーザー光を、±V・の電圧間で2値位相変調されたウォブル波形に従って半径方向に蛇行させつつ露光する。このとき、リング変調機出力波をEO変調器に印可することで、露光用ビームを蛇行させることができる。

【0221】以下、少し詳細に説明する。図の、無変調 10 搬送波入力端子に周期 c o s (2 π f c t) なる信号V . · c o s (2 π f 。 t) が入力されると、入力トラン スの出力にはV. ・c o s (2π f e t) e -<math>V · e $os(2\pi f.t)$ の二つの搬送波信号が現れる。デジ タルデータ入力が正(+V)であれば、D:、D: 'が 導通し、搬送波V. · c o s (2 π f 。 t) はそのまま D. を通過し変調は出力端子に現れる。-V. ·cos (2πf。t)の搬送波はD₁ 'を経た後、出力側のト ランスにより反転されてV・ $cos(2\pi f ct)$ と なり、D:通過の出力と加え合わされてV·・cos (2πf。t)の出力を得る。もし、デジタルデータ入 力が負 (-V)、すなわちD2、D2'が導通になる と、V, · c o s (2 π f o t) の信号はダイオードD 2 を介して出力側トランスの下側に導かれるので、変調 は出力端子では、これが反転して-V・ $cos(2\pi$ f. t) となる。

【0222】一方、入力側トランスの出力でーV・・c $os(2\pi f.t)$ であった搬送波はダイオード D_2 , を介して出力側トランスの同相入力に加わるため、その ままの極性で $(-V \cdot cos(2\pi f \cdot t) ost)$ 30 変調波出力端子に現れる。従って、ダイオードD2 並び にD₂ 'の経路を通った搬送波は-V··cos (2π f. t)となって合成され、変調は出力端子に現れる。 リング変調器の場合には、デジタルデータ入力が正か負 かによって出力端子にV, \cdot cos $(2\pi f \cdot t)$ かー V. · c o s (2 π f 。 t) を出力することになる。こ のようにして変調されたウォブル波形が、EO変調器に 入力され、露光用ビームを蛇行させることができる。本 実施例ではウォブル振幅はすべて60nm (peakto-peak値)とした。溝内にのみ記録を行う媒体 の場合、記録再生光波長 λ = 6 3 7 n m、基板の屈折率 n=1.56に対して、溝深さの好ましい範囲は、下限 n) = 40.8 n m である。 本媒体の評価には、波長6 37 n m、NA=0. 63の光学系を用いた。

ime in Pregroove)に用いられる周波数(FM)変調と 異なり、蛇行周波数が一定であり、かつ周期が 32 Tと いう高周波で変調しているために、ウォブルのクロック を参照してディスクの回転同期を確立するとともに、ウ ォブルのクロックに同期して直接データクロックを生成 できることである。このようにデジタルデータの変調で 50 【0223】実施例 2 と同じく、m=n-1、 $\alpha_1+\beta_2$ $=1.0(2\leq i\leq m)$ 、 $\alpha_1=\alpha_2=-r$ ($2\leq i\leq m$) とした記録パルス分割方法で、線速 3.5 m $i\leq m$) とした記録パルス分割方法で、線速 3.5 $i\leq m$) とした記録パルス分割方法で、線速 3.5 $i\leq m$ 0 $i\leq m$ =0.5、Pw=14mW、Pe=7mWとした。まず、溝内に線速3.5m/sにおいて記録を行い、Rt op及び変調度を測定した。また、3.5m/s及び7m/sで記録信号のジッタを測定した。結果を表-8に示す。

【0224】 【表8】

表 - 8

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	ジッタ (96) 3. 5 m/s	ジッタ (96) 7 m/s
実施例11(a)	6. 49	7. 80
. (b)	5. 97	7. 62
(c)	5. 52	7. 35
(a)	7. 26	8. 42
(e)	6. 85	8.39
(1)	6. 05	7.84
(9)	7.70	8. 90
(h)	9. 14	10.49
(4)	7.66	10. Ó 1
(3)	6. 59	9. 01
(長)	例定 イ	्न

【0225】まず、実施例11(k)は、深さ18nmと非常に浅い溝を有するが、プッシュプル信号がほとん 40 ど検出できず、トラッキングサーボをかけることができなかった。また、このような浅い溝を均一に形成することは、スタンパ作成上も非常に難しく、実際上、トラッキングサーボ信号に非常に大きなむらが観測された。図32(a)(b)に変調度とRtopの溝形状依存性を示した。実施例11(h)~(j)は、深さ42nmの溝を有するが、深さ27nmの場合に比べて反射率が大幅に低下し、5%以上低くなって好ましくない。変調度は、特に溝が細い場合に低下し、幅0.23μmでは、深さ35nmでも、変調度低下が著しかった。なお、本50

実施例は層構成は同じとしたが、もし、深さ42nmの場合に、反射率低下を補うために、反射率の高い層構成にすると、変調度低下は一層顕著になる。すなわち、深さ42nmの構は、溝内用記録には適さない。溝深さ40nm以上では、溝幅が0.3 μ m未満のときに、ウォブル信号が記録データ信号へ著しく漏れ込む。溝幅が0.3 μ m以上のときに比べ、線速3.5m/sではジッタが1~2%以上悪化し、線速7m/sでは2~3%も悪化する。

10 【0226】 (実施例12) 層構成を、下部保護層(Z nS) 80 (SiO2) 20 を膜厚65nm、記録層Ge 0.05 Sbo.73 Teo.22 を16nm、上部保護層 (Zn S) 80 (SiO2) 20 を20nm、第1反射層Al を膜厚40nm、第2反射層Agを膜 厚70nmとした。下部保護層から第1反射層までは真 空を解除することなくスパッタ法で作成し、第1反射層 を成膜後大気解放し数分放置後、再び真空にてスパッタ 法により第2反射層を成膜した。第2反射層成膜後、ス ピンコート法により紫外線硬化樹脂を、オーバーコート 20 層として 4 μ m積層した。出来たディスクは 2 枚をオー バーコート層が向かい合うように貼り合わせた。第1反 射層の成膜は到達真空度 4×10⁻¹ Pa以下、Ar圧 0. 55 P a で行った。体積抵抗率は 55 n Ω · m であ った。酸素、窒素等の不純物はX線励起光電子分光での 検出感度以下で、全部併せてもほぼ1原子%未満である と見なせた。第2反射層の成膜は到達真空度4×10 Pa以下、Ar圧O. 35Paで行った。体積抵抗率は 32nΩ・mであった。酸素、窒素等の不純物はX線励 起光電子分光での検出感度以下で、全部併せてもほぼ1 30 原子%未満であると見なせた。波長637nm、NA 0. 60の光学系を使用して、線速3. 5 m/s、αι =0.4、 α 。=0.35、 β 。=0.5なるパルス分 割方法を用いて10回オーバーライト後のジッタを測定 したところ、Pw=11mW, Pe=6. 0mW, Pb= 0.5mWで最小ジッタ 6.5%を得た。この媒体 を、80℃、80%RHの高温高湿下に500時間放置 した後、同様に記録を行ったところ全く劣化がみられな かった。

【0227】 (実施例13) 溝ピッチ 0.74μ m、溝幅 0.3μ m、溝深さ40n mの、ウォブルを有する螺旋状の溝を形成したスタンパを作成し、これをもとに、直径120mm、厚さ0.6mmのポリカーボネート樹脂基板を射出成形によって形成した。表-9に示すように、半径22.5mmから58.5mmまでの36mmを記録領域とし、記録領域を255バンド (ゾーン) に分割した。各バンドには191トラック目になるようにバンド幅を設定しているので、各バンド幅は正確に36/255とはなっていない。このため、記録領域の最外終端は58.54mmである。チャネルビット長は0.

 133μ mとし、線速3. 49m/sにおいて基準クロック26. 16MHz(T=38.23nsec)が得られる。ウォブルの周期は各バンドの中心半径においてチャネルビット長の9倍となるように設定した。その物理的な周期は 1.2μ mである。各バンドの中心半径におけるチャネルビット長総数、及びウォブルの総数をまず計算し、同一バンド内では1周あたりに含まれるチャネルビット数、あるいはウォブルの数が一定となるようにする。

【0228】表-9に示すように、バンド始終端で、± 10 1%の精度で、チャネルビット数あるいはウォブルの数が一定である。すなわち、ZCAV方式でCLV方式と変わりない線密度一定の記録ができ、再生専用DVDの規格を十分満足する。以上の前提から、各バンド中心半径において3.49m/sの線速度が得られるようにディスクを回転させたときに、ウォブル周期は、ちょうどDVDデータの基準クロック周期T=38.23nsecの9倍となる。この媒体を、表-9の最内周バンドのバンド中心半径において線速度が3.49m/sになるように回転させ、ZCAV方式の媒体として使用する。*20

* CAV回転中の各バンドのウォブルから再生される搬送 波の周期を1/9倍して、各バンドにおけるデータ基準 クロック T、を生成させ、該クロックに基づいてEFM プラス変調されたデータの記録を行う。再生するときに は、以下のように、記録されたデータから生成されるデータ基準クロック周波数が26.16MH2となるよう に回転同期を達成すれば、各ゾーンでのチャネルビット 長のばらつきは±1%未満となり、実質的にCLVモードでの再生を支障なく行うことができる。

O 【0229】すなわち、上記基準クロック26.16M Hz(T=38.23nsec)を水晶発振器により発生させ、この位相と、記録されたデータから生成されるデータ基準クロックと位相とを比較し、両者が同期するよう、通常のPLL(PhaseLocked Loop)制御方式により回転速度を微調整する。このようなPLL制御による回転制御は、現在DVD-ROMの再生で行われており、その方式をそのまま適用できる点で有用である。

[0230]

【表9】

こ回転	□転させ、2CAV方式の媒体として使用する。*20 ━━ 8												
Band	半径 (n	nm)	ルド中心 の半径				パンド始端とパンド中心での チャネルビット長の差			パンド終端とパンド中心での チャネルビット長の差			をであ 開設級
	が 始端	ルド終端		(mm)	納代介数	始第437	損	楚	整佛:77	翼		19 No.	
L			<u> </u>			長	(mn)	(X)	長	(nm)	(%)		(MHs)
0	22. 5000	22. 6413	22. 57067	141. 8157	1063530	132. 9268	-0. 4065	-0. 305X	133. 7618	0. 4285	0. 321%	190	2. 9067
1	22. 6413	22. 7827	22. 71201	142, 70377	1070010	132, 9518	-0. 3815	-0. 286%	133, 7818	0. 4484	0. 336%	381	2. 9249
2	22. 7827	22. 9240	22. 85935	143. 59163	1077300	132, 8765	-0. 4568	-0. 343%	133. 7008	0. 3675	0. 276%	572	2.9481
3	22. 9240	23. 0654	22. 99469	144. 4799	1083780	132, B014	-0. 4319	-0. 324%	133. 7208	0. 3875	0. 291%	763	2.9613
4	23, 0854	23. 2067	23. 13603	145. 38796	1090260	132, 926	-0.4073	-0. 305%	133. 7406	0.4073	0. 305%	954	2.9795
5	23. 2067	23. 3480	23. 27737	146. 25603	1096740	132, 9504	-0. 3829	-0. 287%	133. 7601	0. 4268	0. 320%	1145	2, 9977
6	23. 3480	23. 4894	23. 41871	147. 14409	1103220	132, 9744	-0. 3589	-0. 269%	133, 7794	0. 4461	0. 335¥	1338	3. 0159
7	23. 4894	23. 6307	23. 56005	148. 03216	1110510	132, 9012	-0. 4321	-0. 324X	133. 7009	0. 3676	0. 276%	1527	3. 0341
8	23. 6307	23. 7721	23. 70139	148. 92023	1116990	132, 9253	-0. 4080	-0. 306%	133, 7203	0. 3870	0. 290%	1718	3. 0523
9	23, 7721	23. 9134	23. 84273	149. 80829	1123470	132, 949	-0. 3843	-0. 288%	133. 7395	0.4062	0.305%	1909	3. 0705
10	23. 9134	24. 0547	23. 98407	150. 69636	1129950	132, 9725	-0. 3608	-0. 271%	133. 7585	0. 4252	0.319%	2100	3. 0887
1													
100	36. 6340	38. 7753	36. 70467	230. 62224	1729350	133, 101	-0. 2323	-0. 174%	133. 8145	0. 2812	0. 211%	19290	4. 7269
101	36. 7753	36. 9167	36. 84601	231, 51031	1738640	133. 0536	-0. 2797	-0. 210%	133. 565	0. 2317	0. 174%	19481	4. 7451
102	36. 9167	37. 0580	38. 98735	232. 39837	1743120	133. 0685	-0. 2646	-0. 199%	133, 578	0. 2447	0.183%	19672	4. 7633
103	37. 0580	37. 1994	37. 12869	233. 28844	1749600	133, 0832	-0. 2501	-0. 188%	133, 5908	0. 2575	0. 193%	19863	4. 7815
104	37. 1994	37. 3407	37. 27003	234. 1745	1756080	133, 0978	-0. 2355	-0. 177%	133. 6036	0. 2703	0. 203%	20054	4. 7997

110	38. 0474	38. 1887	38. 11807	239. 5029	1796580	133. 0633	-0. 2700	-0. 203%	133, 5576	0. 2243	0. 168%	21200	4. 9089
109	37. 9061	37. 0474	37. 97673	238. 61483	1789290	133, 1091	-0, 2242	-0. 168 %	133, 6054	0. 2721	0. 204%	21009	4. 8907
108	37. 7647	37. 9061	37. 83539	237. 72677	1782810	133. 0943	-0. 2385	-0. 179%	133, 5929	0. 2596	0. 195%	20818	4. 8725
107	87. 6234	37. 7647	37. 69405	238. 8387	1776330	133. 0804	-0. 2529	-0. 190%	133, 5803	0. 2470	0. 185%	20627	4. 8543
106	37. 4820	37. 6234	37. 55271	235. 95064	1789850	133, 0659	-0. 2674	-0. 201%	133. 5676	0. 2343	0.176%	20436	4. 8361
105	37. 3407	37. 4820	37, 41137	235. 06257	1763370	133, 0512	-0. 2821	-0. 212%	133. 5548	0. 2215	0. 168¥	20245	4. 8179
104	37. 1994	37. 3407	37. 27003	234. 1745	1756080	133, 0978	-0. 2355	-0. 177%	133. 6036	0. 2703	0. 203%	20054	4. 7997
103	37. 0580	37. 1994	37. 12869	233. 28844	1749600	133, 0832	-0. 2501	-0. 188%	133, 5908	0. 2575	0. 193%	19863	4 7815
102	36. 9167	37. 0580	38. 98735	232. 39837	1743120	133. 0685	-0. 2646	-0. 199%	133, 578	0. 2447	0.183%	19672	4. 7633
101	36. 7753	36. 9167	36. 8460L	231. 51031	1738640	133. 0536	-0. 2797	-0. 210%	133. 565	0. 2317	0.174%	19481	4. 7451

[0231]

48322 7. 4935

48518 7.5117

48704 7. 5299

0.129%

0. 135%

表-	Ω	(つづき)

	表- 8(つづき)												
200	50. 7680	50. 9093	50. 83867	319. 42878	2395980	133, 1333	-0. 2000	-0. 150%	133, 504	0. 1707	0.128%	38390	6. 547
201	50. 9093	51.0507	50. 98001	320. 31685	2402460	133, 1439	-0. 1894	-0. 142 %	133, 5135	0. 1802	0. 135X	38581	6. 5652
202	51.0507	51. 1920	51. 12135	321. 20492	2408940	133, 1544	-0. 1789	-0. 134%	133, 523	0. 1897	0.142%	38772	6. 5834
203	51.1920	51. 3334	51. 28269	322. 09298	2415420	133. 1648	-0. 1685	-0. 126%	133. 5325	0. 1902	0. 149%	38963	6.6016
204	51. 8334	51. 4747	51. 40403	322. 98105	2422710	133, 1307	-0. 2028	-0. 152%	133, 4972	0. 1639	0.123%	39154	6. 6198
205	51.4747	51. 6160	51. 54537	323, 86911	2429190	133, 1411	-0. 1922	~0. 144%	133, 5067	0.1734	0.130%	39345	6. 638
206	51.6160	51.7574	51. 68671	324. 75718	2435670	133, 1515	-0. 1818	-0. 136X	133, 5161	0. 1828	0. 137X	39536	6. 6563
207	51.7574	51.8987	51. 82805	325, 64524	2442150	133. 1618	-0. 1715	-0. 129%	133. 5255	0. 1922	0. 144X	39727	6. 6745
208	51.8987	52. 0401	51. 96939	326. 53331	2448630	133, 1721	-0. 1612	-0. 121X	133, 5348	0, 2015	0. 151%	39918	6. 6927
209	52.0401	52, 1814	52, 11073	327. 42137	2455920	133. 1384	~0. 1949	-0. 148%	133. 5	0. 1667	0. 125X	40109	6.7108
210	52. 1814	52. 3227	52, 25207	328. 30944	2462400	133. 1487	-0. 1846	-0. 138%	133, 5094	0.1761	0. 132%	40300	6. 7291
1													
245	57. 1283	57. 2696	57. 19897	359. 39173	2695680	133, 1566	-0. 1767	-0. 132%	133. 4861	0. 1528	0. 115%	46985	7. 3661
246	57. 2696	57.4110	57. 34031	360. 27979	2702160	133. 166	-0. 1673	-0.125%	133, 4946	0. 1613	0. 121%	47176	7. 3843
247	57. 4110	57. 5523	57. 48165	361. 5786	2706640	193, 1753	-0. 1580	-0.119%	133, 5031	0. 1695	0. 127%	47367	7. 4025
248	57. 5523	57. 6937	57. 62299	362, 05592	2715120	133, 1845	-0. 1488	-0.1123	133. 5116	0.1783	0. 134%	47553	7. 4207
249	57. 6937	57. 8350	57. 76433	362. P4399	2722410	133, 1541	-0. 1792	-0. 134%	133. 4803	0. 1470	0.110%	47749	7. 4389
250	57. 8350	57. 9763	57. 90567	363. 83205	2728890	133, 1633	-0. 1700	-0.127%	133, 4887	0. 1554	0.117%	47940	7. 4571
251	57. 9763	58. 1177	58. 04701	364. 72012	2735370	133, 1725	-0.1608	-0. 121%	133. 4972	0. 1639	0.123%	48131	7. 4753

252 58.1177 58.2590 58.16835 365.60819 2741850 133.1817 -0.1516 -0.114% 133.5056 0.1723

253 58, 2590 58, 4004 58, 32969 366, 49625 2748320 133, 1908 -0, 1425 -0, 107% 133, 5139 0, 1806

254 58. 4004 58. 5417 58. 47103 367. 38432 2755620 133. 1607 -0. 1728 -0. 129% 133. 483 0. 1497 0. 112%

【0232】 (実施例14) 実施例2 (a1) の層構成 において、反射層をA 1 0,975 とした。体積 T a o. o25 抵抗率は220nΩ・mであった。膜厚200nmから 400nmまで変えて複数のサンプルを作成し、表-3 の測定と同様に、それぞれに図10(a)の中で最適な パルス分割方法を用いて、ジッタ測定を行った。膜厚3 00nm前後で12%という最良のジッタを得た。それ より反射層を厚くしても、薄くしてもさらに悪いジッタ しか得られなかった。

【0233】(実施例15)実施例11(a)の層構成 において、上部保護層の膜厚を23nmとした。本媒体 に、溝内記録を行った。波長405nm、NA=0.6 5の光学系を用い、ほぼ円形でスポット径が約0.5μ m (ガウシアンビームの $1/e^2$ 強度における径) のビ ームを生成し、0.6mm厚の基板を介して記録再生を 行った。線速度4.86m/sで、最短マーク(3Tマ -ク) の長さを0. 25μ mとしたEFMプラス変調信 号を記録した。実施例2と同様の記録パルス分割方法 $\tau_{n} = n - 1, \alpha_{1} = 0.5, \alpha_{2} = 0.38, \beta_{2}$ = 0.67 ≥ 1.5 ≥ 1.5 W, Pe=4. 0mWにて10回オーバーライトを行っ たところ、ジッタは10%であった。青色レーザーでの 記録再生では、実施例7の場合に比べても、より高品質 の記録が可能であることがわかった。また、現行の赤色 レーザーに合わせて設計された媒体でも、そのまま青色 レーザーで記録再生して高密度化を図ることができる。 【0234】 (実施例16) 実施例2 (a1) の層構成 において、記録層をGao.05 Geo.06 Sbo.68 Teo.22 とした媒体を用意した。初期化も実施例2(a1)と同 様に行った。測定には、波長637nm、NA=0.6 3の光学系を用いた。最短マーク3Τの長さを0.4μ mとしたEFMプラス変調信号を、線速度3.5m/s

で行った。実施例2と同様の記録パルスストラテジーで m=n-1, $\alpha_i + \beta_{i-1} = 1$. $0 \ (2 \le i \le m)$, α $i = \alpha$ 。 =一定(2 \leq $i \leq$ m)とし、 α i = 0. 5、 α $\beta_{\bullet} = 0.3, \beta_{\bullet} = 0.5 \text{ L}, Pw = 13.5 \text{ mW},$ Pe=6.0mW、Pb=0.5mWとし、オーバーラ イト特性を評価した。初回記録(非オーバーライト)、 10回オーバーライト、100回オーバーライト、10 00回オーバーライトで、それぞれジッタは6.9%、 6. 7%、7. 0%、7. 3%と良好であった。さら に、線速度 7. $0 \,\mathrm{m}/\mathrm{s}$ で同様に、 $\alpha_1 = 0$. 4、 α_6 = 0.35, $\beta_{\bullet} = 0.5$ ≥ 1.0 , $\beta_{\bullet} = 14.0$ mW, Pe=7.0mW、Pb=0.5mWとし、オーバーラ イト特性を評価した。初回記録(非オーバーライト)、 10回オーバーライト、100回オーバーライト、10 00回オーバーライトで、それぞれジッタは7.4%、 7. 7%、8. 0%、8. 5%と良好であった。変調度 はいずれも55~60%の値が得られた。本媒体を80 ℃/80%RHの加速試験環境下に1000時間放置し たところ、試験前に記録を行った。加速試験前に記録し た信号のジッタの悪化は1%未満であった。また、変調 度は、52~57%の値が得られた。

【0235】 (実施例17) 実施例2と同様に、0.6 mm厚さのポリカーボネート樹脂基板にピッチ0.74 μmのウォブル溝を形成し、図5(b)のごとく、反射 層、第2保護層、記録層、第1保護層の順に形成した。 T a 0.005 は膜厚165nm、第2保 反射層A l 0.995 護層 (ZnS) so (SiO₂) 20 は膜厚20nm、記録 層Ino.03 Geo.05 Sbo.70 Teo.22 を膜厚16nm、 第1保護層 (ZnS) 80 (SiO₂) 20 を膜厚68n m、それぞれスパッタリング法により成膜した。そのの ち、第1保護層に対向して、0.6mm厚さのガラス板 50 を密着させた。初期化は、ガラス基板を介して、500

mW程度のレーザー光を線速5m/sで照射し、行っ た。このガラス基板を介して、波長637nm、NA= 0.6の光学系を用いてレーザー光を記録層に照射し記 録再生を行った。記録は、レーザー入射側から見て凹凸 の遠い側に行った。実施例2における溝内に相当する。 最短マーク3Tの長さを0. 4μmとしたEFMプラス 変調信号を、線速度3.5 m/s で行った。実施例2と 同様の記録パルスストラテジーでm=n-1、 α : + β $_{i-1}$ = 1.0 (2 \leq i \leq m)、 α_i = α_c = 一定 (2 \leq $i \leq m$) $\geq l$, $\alpha_1 = 0$. 9, $\alpha_2 = 0$. 35, $\beta_2 = 10$ 0.5 L, Pw = 12.0 mW, Pe = 6.0 mW,Pb=0.5mWとし、オーバーライト特性を評価し た。10回オーバーライト後で、ジッタは10.5%、 変調度は61%であった。さらに、線速度7.0m/s で同様に、 $\alpha_1 = 0$. 55、 $\alpha_0 = 0$. 40、 $\beta_1 =$ 0.5 L, Pw = 13.0 mW, Pe = 5.5 mW, Pb=0.5mWとし、オーバーライト特性を評価し た。10回オーバーライト後で、ジッタは11.2%、 変調度は61%であった。

[0236]

【発明の効果】本発明によれば、高速でオーバーライト することができ、マークエッジのジッタが小さい、高密 度のマーク長変調記録を行うことができ、形成されたマ 一クの経時安定性が非常に良好な光学的情報記録用媒体 が得られる。また、適切な記録層組成と層構成を選ぶこ とで、再生専用媒体との再生互換性に優れ、且つ、繰返 しオーバーライト耐久性の高い相変化型光記録媒体が得 られる。より具体的には、いわゆるDVDディスクと再 生互換を有し、その標準再生速度3.5 m/s から倍速 である7m/sを含む広い線速範囲で、1ビームオーバ ーライト可能であり、かつ1万回以上オーバーライトし ても劣化を示さない、書き換え型DVDディスクに使用 可能な光学的情報記録用媒体及び光記録方法が提供でき る。また、本発明の媒体は線速マージンが広いため、C AV方式やZCAV方式など、角速度一定で媒体を回転 させ記録を行う場合にも、媒体の内外周の線速差による 記録特性差の問題を克服できる。CAV方式を採用すれ ば、半径位置ごとにディスク回転速度を変更する必要が なく、アクセス時間の短縮がはかれる。

【図面の簡単な説明】

【図1】非晶質マーク形状の例を示す図。

【図2】本発明の一例の媒体に記録を行った場合の反射 率変化を示す図。

【図3】本発明の媒体の記録層の組成範囲を示すG e S b.T e 三元状態図。

【図4】従来のGeSbTe組成の範囲を示すGeSbTe三元状態図。

【図5】本発明の媒体の層構成の一例を示す模式図。

【図6】信号強度と信号振幅、変調度の関係を示すための信号波形図。

【図7】反射率の第1保護層膜厚依存性を説明するためのグラフ。

【図8】パワー3値変調記録方式の、パルス分割方法の 一例を示す図。

【図9】記録層の温度の時間変化を説明するための模式図。

【図10】マーク長変調記録に適したパワー3値変調記録方式の、パルス分割方法の一例を示す図。

【図11】図10のパルス分割方法を実現するための、 3種のゲート発生回路のタイミングを説明する概念図。

【図12】実施例1及び比較例1におけるジッターの再生光パワー依存性を示すグラフ。

【図13】実施例1におけるジッタの記録パルス分割方 法依存性を示すグラフ。

【図14】実施例1におけるジッタの記録パルス分割方 法依存性を示すグラフ。

【図15】実施例2におけるジッター、反射率及び変調度の記録パワー依存性を示すグラフ。

【図16】実施例2におけるジッター、反射率及び変調 20 度の、繰返しオーバーライト回数依存性を示すグラフ。

【図17】実施例2(g1)及び実施例2(d2)におけるジッターのマーク長依存性を示すグラフ。

【図18】実施例2におけるジッターの基板のチルト角 依存性を示すグラフ。

【図19】実施例4における10回オーバーライト後の ジッターのα、及びα、依存性を示すグラフ。

【図20】実施例4におけるジッター、Rtop及び変調度の繰返しオーバーライト回数依存性を示すグラフ。

【図21】(a) 実施例6におけるジッターのパルス分割方法依存性、(b) ジッターの書込みパワー依存性、並びに(c) 10回オーバーライト後のRtop及び変調度の書込みパワー依存性を示すグラフ。

【図22】実施例6におけるジッター、Rtop及び変調度の繰返しオーバーライト回数依存性を示すグラフ。

【図23】実施例6におけるジッターのマーク長依存性を示すグラフ。

【図24】(a) 比較例2におけるジッターのパルス分割方法依存性、(b) ジッターの書込みパワー依存性、並びに(c) 10回オーバーライト後のRtop及び変調度の書込みパワー依存性を示すグラフ。

【図25】比較例3で用いた記録方法のパルス分割方法 を示す図。

【図26】比較例3におけるジッターのマーク長依存性 及び線速依存性を示すグラフ。

【図27】比較例6におけるジッターのPw及びPe依存性を示すグラフ。

【図28】実施例8におけるジッターの最短マーク長依存性を示すグラフ。

【図29】実施例10及び比較例8におけるジッターの 50 Pw依存性を示すグラフ。

40

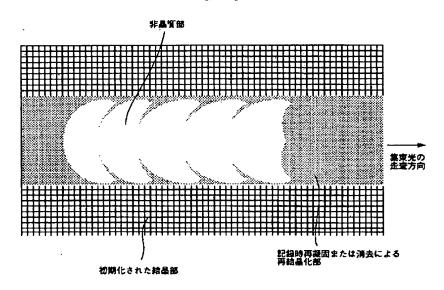
【図30】デジタルデータ信号とウォブル波形の関係を説明する図。

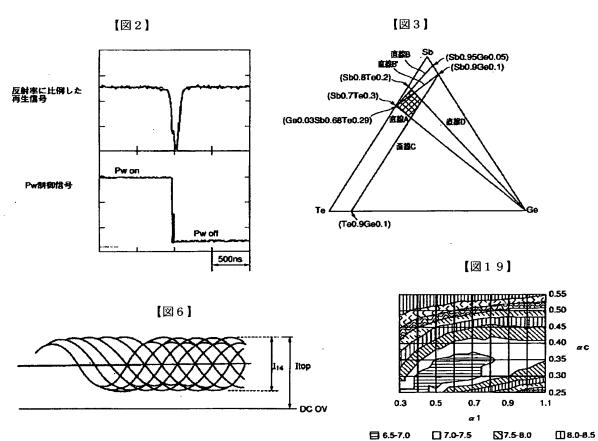
【図31】デジタルデータ信号によりウォブル波形を変*

*調させる機構を説明する図。

【図32】実施例11における変調度とRtopの溝幅 依存性を示すグラフ。

【図1】



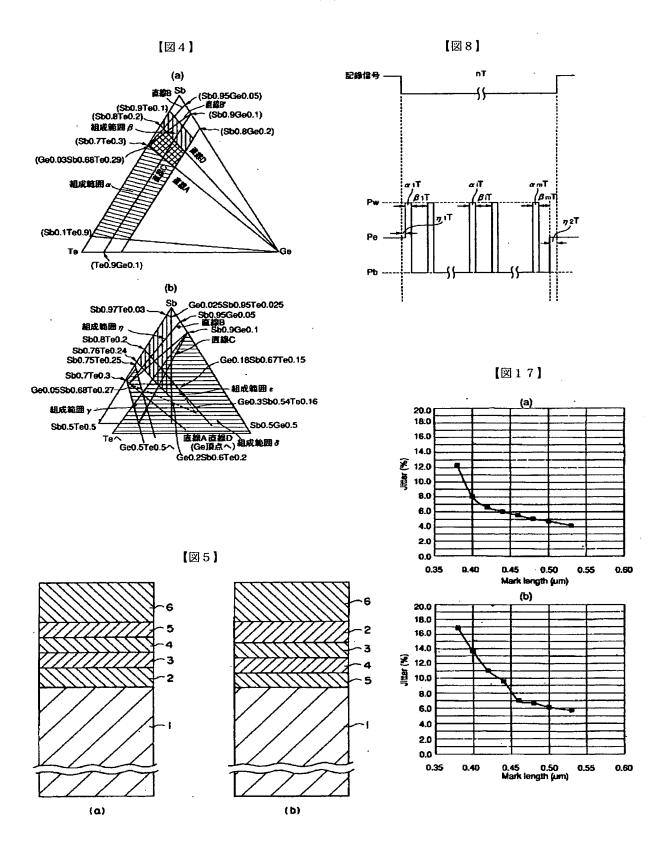


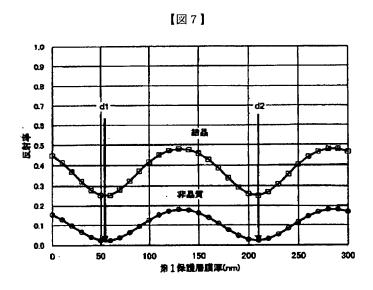
□ 8.5-9.0

39.5-10.0

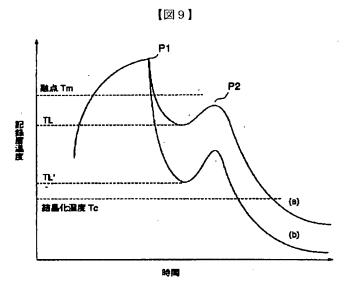
Jitter (%)

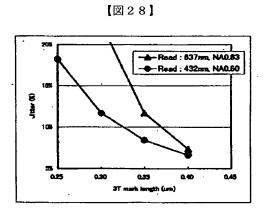
10.0-10.5





【図 2 3 】 マーク長依存性 14 12 10 8 6 4 2 0 0.3 0.35 0.4 0.45 0.5 0.55 Mark length (μm)





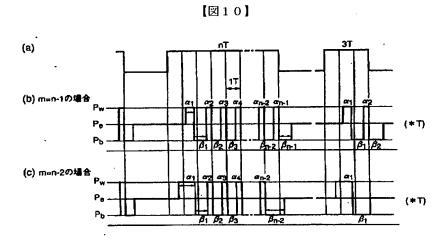
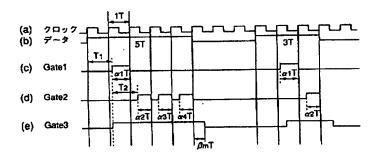
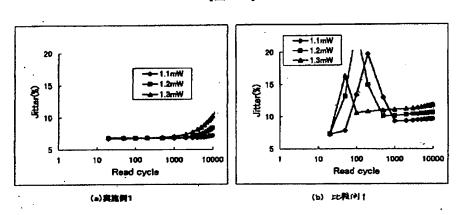


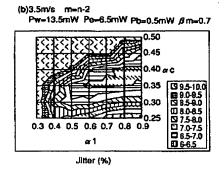
図11]



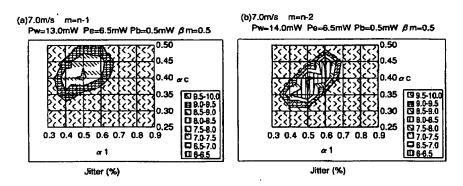
【図12】



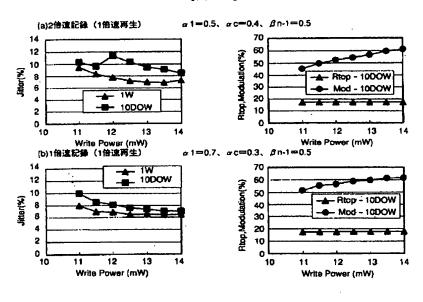
【図13】



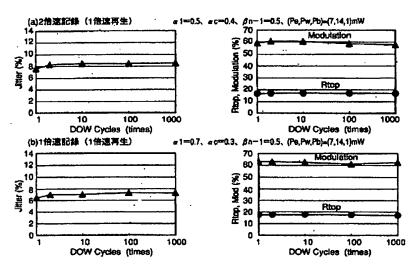
【図14】



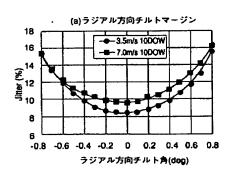
【図15】

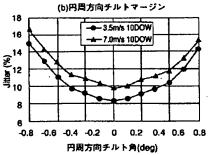


【図16】

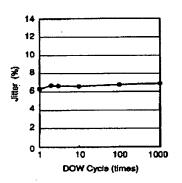


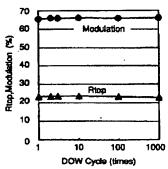
【図18】



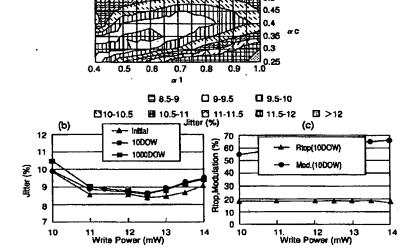


【図20】

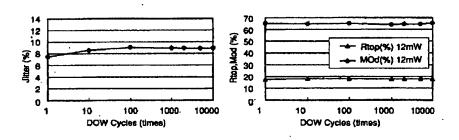




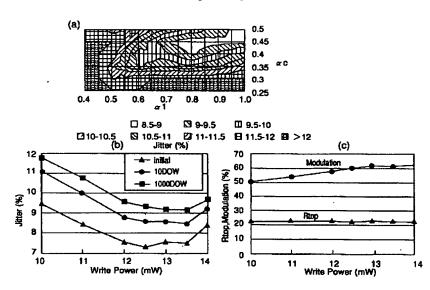
【図21】



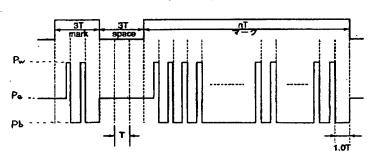
【図22】



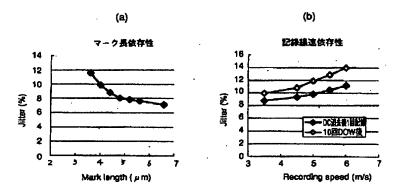
【図24】



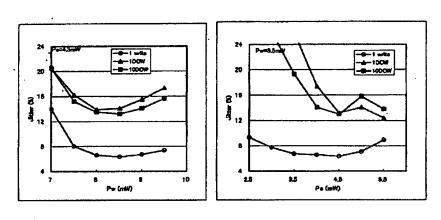
【図25】



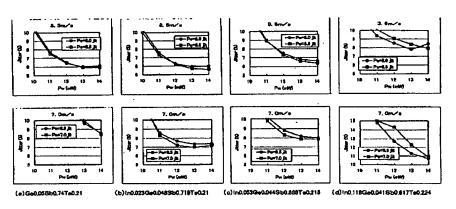
【図26】



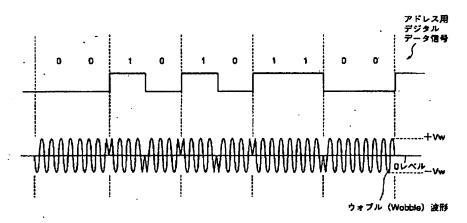
【図27】



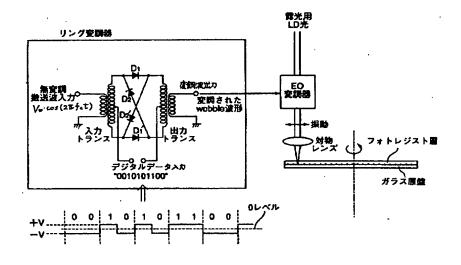
【図29】



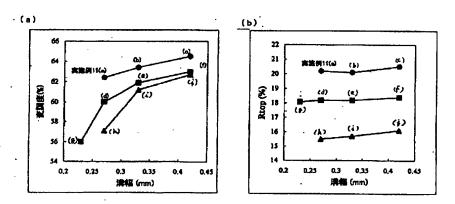
【図30】



【図31】



【図32】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷		識別記号	FΙ	テーマコード(参考)
G11B	7/24	5 3 8	G 1 1 B 7/24	5 3 8 E
				5 3 8 F
		5 6 1		5 6 1 M
		563		5 6 3 A
B 4 1 M	5/26		C 0 1 G 17/00	
C 0 1 G	17/00		G 1 1 B 7/00	6 3 1 A
G 1 1 B	7/00	6 3 1	B 4 1 M 5/26	X

(72) 発明者 堀江 通和

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内 Fターム(参考) 2H111 EA04 EA12 EA23 EA31 EA32

EA37 EA40 EA43 FA01 FA11

FA12 FA14 FA23 FA39 FB04

FB05 FB06 FB07 FB09 FB12

FB15 FB16 FB17 FB19 FB21

FB22 FB23 FB24 FB25 FB27

FB30

5D029 JA01 JB35 JC17 LA13 LA19

LB07 LB11 MA13 MA14 MA16

MA17 WA02 WA20 WA27 WA29

WA33 WB11 WB17 WC01 WC04

WC05 WD11

5D090 AA01 BB05 CC02 CC14 DD02

EE05 FF15 FF25 GG03 GG07

GG28 KK03 KK05 LL01